

ÉCOLE DOCTORALE *Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU*

[UPR 3021 - ICARE/ CERNE2D- LS3MN2E]

THÈSE EN COTUTELLE INTERNATIONALE

Présentée par :

Hajar EL OTHMANI

Soutenue le : 09 Mars 2022

pour obtenir le grade de :

**Docteur de l'Université d'Orléans - France
et de l'Université Mohammed V de Rabat - Maroc**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Etudes cinétiques de réaction du radical OH avec l'oxyde de
cyclohexène et le 1,2-époxybutane en fonction de la température :
implications atmosphériques**

**V. DAËLE
S. ELHAJJAJI**

A. MELLOUKI

RAPPORTEURS :

**C. GEORGE
H. EDDAIF
M. BOUHRIA**

THÈSE dirigée par :

Chargée de recherche (HDR), CNRS-ICARE, Orléans
Professeur, Université Mohammed V, Rabat

Et co-encadrée par :

Directeur de recherche, CNRS-ICARE, Orléans

Directeur de recherche, CNRS-IRCELYON, Lyon
Professeur, Ecole National des Mines de Rabat
Professeur, Université Hassan II de Casablanca

JURY :

**M. BOUHRIA
H. EDDAIF
C. GEORGE
N. LABJAR
A. YAHYAOU
V. DAËLE
S. ELHAJJAJI
A. MELLOUKI
R. CHERKAOU**

Professeur, Université Hassan II de Casablanca
Professeur, Ecole National des Mines de Rabat
Directeur de recherche, CNRS-IRCELYON, Lyon
Professeur, Université Mohamed V, Rabat
Chef du service études de Lig' Air, Orléans
Chargée de recherche (HDR), CNRS-ICARE, Orléans
Professeur, Université Mohammed V, Rabat
Directeur de recherche, CNRS-ICARE, Orléans
Professeur, Université Mohamed V, Rabat

A mes parents

A mon frère

A mon mari

Remerciements :

Aujourd'hui se termine une étape très importante de ma vie qui m'a permis de grandir en tant que personne et en tant que travailleur, ce qui n'aurait pas été possible sans l'aide des personnes avec lesquelles j'ai partagé mon quotidien et que je dois remercier, en plus de leurs conseils personnels et scientifiques, pour tout leur soutien et leurs encouragements tout au long de ce voyage qu'a été cette thèse de doctorat.

Je tiens tout d'abord à remercier infiniment mon encadrant, Pr. Souad Elhajjaji, pour m'avoir donné cette opportunité qui m'a permis d'apprendre et me développer dans ce domaine, pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour tous les efforts qu'elle a déployés pour m'aider.

Un énorme merci à ma directrice de thèse Véronique Daële et Abdelwahid Mellouki pour m'avoir fait confiance, non seulement à mes débuts au laboratoire, mais également durant ces deux années. Merci infiniment pour m'avoir fait découvrir la Chine au travers de l'école d'été SESAC 4 quelques mois après le commencement de ma thèse, et qui s'est avéré être une expérience imprévue mais très enrichissante d'un point de vue professionnel et personnel.

Je tiens également à remercier Max McGillen, car il joue un rôle important dans cette thèse, non seulement pour sa supervision mais aussi pour la patience dont il a fait preuve à mon égard pendant tout ce temps, et qui m'a beaucoup aidé pendant mon séjour au laboratoire pour la plupart de ces expériences.

Aux personnes qui sont parties, et qui faisaient partie de l'équipe, Yangang Ren, merci pour ton aide, pour la patience que tu as eue avec moi.

Je ne peux pas oublier mes compagnons de laboratoire, Ahlem, Lydia, Jean Noel, vous étiez ma deuxième famille, merci pour les bons moments que nous avons partagés, merci de m'avoir toujours remonté le moral quand j'étais au plus bas, bonne chance dans l'étape que vous êtes sur le point de franchir.

A Mehdi, Yassine et Diak avec qui j'ai partagé de bons moments, Mehdi et Yassine merci beaucoup pour votre aide et vos encouragements dont j'ai eu besoin à plusieurs reprises.

À mes collègues de la faculté des sciences de Rabat, qui ont également dû me supporter pendant longtemps avec tout cela, merci Soukaina, Maha, Jihane et Ikram de m'avoir aidé

dans mes débuts, pour tous les services que vous m'avez rendus, je vous aime du fond du cœur.

Un grand merci aussi aux personnes qui ont contribué à mes cadeaux de thèse, les membres d'équipe : Max, Lisa, Mahmoud, Min Cai, et surtout Wahid et Véronique. Merci à tous les collègues du laboratoire surtout à mes meilleurs amis qui les ont choisis, Ahlem, Lydia, Jean Noel.

Et enfin, je voudrais remercier mes parents, mon frère, ma tante et toute ma famille pour tout le soutien et les encouragements qu'ils m'ont apportés pour arriver jusqu'ici. À ma belle-famille, merci pour tout votre amour. À mon mari, qui a toujours été à mes côtés, m'écoutant, supportant les jours de mauvaise humeur et m'aidant à voir la lumière au bout du tunnel. Je ne peux que vous remercier pour tout l'amour, pour tous les conseils et surtout, pour avoir été là tous les jours.

Merci à tous pour tout

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Contexte atmosphérique	4
I.1 Composition de l'atmosphère terrestre	6
I.2 Couches atmosphériques.....	7
I.3 Dégradation photochimique	11
I.4 Chimie de la troposphère.	13
I.5 Pollution atmosphérique	17
I.6 Polluants atmosphériques.....	18
1. Composés soufrés	19
2. Composés organiques volatils (COV)	19
3. Les Composés Organiques Volatils Oxygénés.....	21
4. Les époxydes	22
5. Mécanismes de réaction des COVO dans la troposphère.....	23
6. Les hydrofluoroléfines dans l'atmosphère	24
I.7 Réactions chimiques hétérogènes	24
I.8 Motivation du travail.....	25
Chapitre II : Etude cinétique	26
II.1 Introduction aux techniques expérimentales pour les études cinétiques en phase gazeuse ...	28
II.2 Techniques expérimentales	29
1. La technique de Photolyse Laser Pulsé - Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL).....	30
a) Dispositif expérimental	32
b) Procédure expérimentale	38
c) Méthodologie et analyse des données	39
2. La chambre de simulation atmosphérique(CSA).....	42
a) Dispositif expérimental	43
b) Productions des radicaux OH	45
c) Instruments de mesure	46
d) Méthodologie et analyse des données	48
3. Réacteur à écoulement et à décharge couplé à la spectrométrie de (RE-SM)	48
II.3 La dépendance en température des constantes de vitesse des réactions en phase gazeuse ...	54
Chapitre III : Etude de la cinétique de la réaction du radical OH avec des époxydes.....	58
Introduction	60

Partie III.1 : Réaction du 1,2 époxy-butane avec le radical OH entre 220 et 950 K.....	62
1. Conditions expérimentales	62
a) Photolyse laser pulsé couplée à la fluorescence induite par laser (PLP-FIL).....	62
b) Chambre de simulation atmosphérique	66
c) Réacteur à écoulement et à décharge couplé à un spectromètre de masse (RE-SM)	67
2. Résultats	70
a) Détermination de la constante de vitesse par photolyse laser pulsé couplé à la fluorescence induite par laser (PLP-FIL)	70
b) Détermination de la constante de vitesse en utilisant la chambre de simulation atmosphérique	72
c) Détermination de la constante de vitesse par la méthode du réacteur à écoulement à décharge couplé à un spectromètre de masse (RE-SM).....	74
3. Dépendance en température de la réaction du radical OH avec le 1,2 époxy-butane	80
4. Comparaison de comportement d'Arrhenius du 1,2 époxy-butane avec celui d'autres composés	84
5. Conclusions.....	86
Partie III.2 : Etude de la cinétique de la réaction du radical OH avec l'oxyde de cyclohexène	87
1. Dispositifs expérimentaux	87
a) Méthode absolue : La photolyse laser pulsée couplée avec laser induite par fluorescence PLP-FIL	87
b) Méthode relative : Chambre de simulation atmosphérique CSA	90
2. Résultats	92
a) Méthode absolue : PLP-FIL	92
b) Méthode relative : CSA.....	95
3. Dépendance en température	96
4. Dépendance en température d'une variété d'époxydes et des alcanes correspondants.....	98
5. Conclusion	101
Chapitre IV : Etudes cinétiques des réactions de OH avec SO₂ et CHF₂CH=CF₂	102
IV.1 Etude cinétique de la réaction du radical hydroxyle OH avec le dioxyde du soufre	104
Introduction	104
a) Conditions expérimentales	105
b) Résultats et discussion	105
Conclusion.....	113

IV.2 Etude cinétique de la réaction du radical hydroxyle OH avec des hydrofluorooléfines.....	114
a) Conditions expérimentales	114
b) Résultats et discussion.....	116
Conclusion.....	118
Chapitre V : Implications atmosphériques	120
V.1 Durée de vie des composés dans l'atmosphère	122
V.2 Estimation de la durée de vie dans la troposphère	122
Conclusion.....	127
Références	130
Annexe	136

Résumé :

Les composés organiques volatils oxygénés (COVOs) sont largement utilisés dans l'industrie. Des quantités substantielles de ces composés, de source biologique ou anthropique, peuvent pénétrer dans l'atmosphère où ils subissent des transformations chimiques et peuvent jouer un rôle important dans la chimie de l'atmosphère, le changement climatique, l'environnement et la santé. Les principales voies d'oxydation de ces composés dans la troposphère en phase gazeuse sont les réactions avec les radicaux hydroxyles (OH) et nitrates (NO₃), l'ozone (O₃), et l'atome de chlore (Cl).

L'étude du rôle des COVOs dans l'atmosphère, et dans les processus de pollution a suscité un intérêt croissant ces dernières années, et la plupart des études cinétiques ont été réalisées avec les radicaux OH, car ces réactions constituent un processus important dans l'oxydation de ces composés dans l'atmosphère.

Les époxydes font partie de ces COVOs qui ont de nombreuses sources atmosphériques primaires et secondaires mais qui sont aussi des composés intermédiaires de réaction. La connaissance de leur réactivité est nécessaire pour mieux comprendre leurs interactions dans les environnements atmosphériques et de combustion.

Les travaux de cette thèse ont donc consisté à étudier les réactions du radical OH avec deux de ces époxydes, l'oxyde de cyclohexène et le 1,2 époxybutane en fonction de la température en utilisant différentes installations expérimentales : (i) la photolyse laser pulsé couplée à la fluorescence induite par laser (PLP-FIL), une chambre de simulation atmosphérique (CSA), et réacteur à écoulement et décharge couplé à la spectrométrie de masse (RE-SM). Les paramètres cinétiques qui ont été obtenus pour l'ensemble des réactions étudiées ont permis d'estimer les durées de vie atmosphérique de ces époxydes (de quelques minutes à quelques heures). De même, la détermination des constantes de vitesse va permettre de développer des méthodes de prédiction des constantes de vitesse pour ces composés.

Abstract:

Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) are widely used in industry. Substantial amounts of these compounds, from biological or anthropogenic sources, can enter the atmosphere where they undergo chemical transformations and can play an important role in atmospheric chemistry, climate change, environment and health. The major oxidation pathways of these compounds in the troposphere in the gas phase are reactions with hydroxyl (OH) and nitrate (NO₃) radicals, ozone (O₃), and the chlorine atom (Cl).

Epoxides are part of these oxygenated volatile organic compound OVOCs that have many primary and secondary atmospheric sources but are also reaction intermediates. The knowledge of their reactivity is necessary to better understand their interactions in atmospheric and combustion environments.

The work of this thesis therefore consisted in studying the reactions of the hydroxyl radical (OH) with two of these epoxides, cyclohexene oxide and 1,2epoxybutane as a function of temperature using different experimental setups: (i) pulsed laser photolysis coupled to laser-induced fluorescence (PLP-FIL), an atmospheric simulation chamber (CSA), and discharge-flow reactor coupled to mass spectrometry (DF-MS). The kinetic parameters that were obtained for the studied reactions allowed estimating the atmospheric lifetimes of these epoxides (from minutes to hours).

Introduction

Les composés organiques volatils oxygénés (COVOs) sont émis dans l'atmosphère par diverses sources anthropiques et biogéniques, et leur dégradation atmosphérique est principalement contrôlée par des réactions chimiques avec des oxydants troposphériques tels que les radicaux OH, les radicaux NO₃, les atomes de Cl et les molécules O₃. [1]

Les réactions des COVOs avec les oxydants atmosphériques génèrent d'autres agents photo-oxydants dans les zones polluées, générant également de l'ozone troposphérique et des aérosols organiques secondaires (AOS). [2] Il est donc nécessaire de connaître la cinétique de ces composés et leurs mécanismes de dégradation afin de connaître leurs temps de séjour dans l'atmosphère.

Les composés organiques volatils oxygénés étudiés dans le présent travail, à savoir les époxydes, présentent un intérêt commercial en tant que substituts possibles des solvants et des additifs pour carburants, et leur utilisation accrue entraînent une augmentation des émissions de ces composés dans l'atmosphère, contribuant ainsi à la pollution atmosphérique photochimique. Par conséquent, une compréhension détaillée de leur comportement chimique dans l'atmosphère est nécessaire pour évaluer les implications possibles de leurs applications.

Les constantes cinétiques déterminées expérimentalement dans ce travail permettront d'estimer les temps de résidence dans la troposphère des différents composés étudiés. En ce sens, il convient de noter qu'il existe une forte demande de données cinétiques à inclure dans les modèles atmosphériques qui permettent de prédire les épisodes de pollution. Ce travail est basé sur l'étude cinétique expérimentale de deux époxydes avec des radicaux hydroxyles (OH). Nous avons aussi étudié les réactions de OH avec SO₂ et CHF₂CH=CF₂ mais les résultats de ces deux dernières études ne sont présentés que brièvement car ils seront présentés dans d'autres thèses conduites en collaboration avec d'autres équipes Européennes.

Le manuscrit de cette thèse est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre s'attache à présenter successivement des généralités sur l'atmosphère.
- Dans le deuxième chapitre, les équipements expérimentaux utilisés sont décrits: réacteur à écoulement et à décharge, spectromètre de masse.

- Le troisième chapitre présente, les études cinétiques pour les réactions de deux époxydes avec OH.
- Le quatrième chapitre est un chapitre complémentaire qui montre les résultats expérimentaux obtenus pour les réactions du radical OH avec le dioxyde de soufre SO₂ et hydrofluoroléfine HFO.
- Le dernier chapitre présente les implications atmosphériques des époxydes étudiés dans le troisième chapitre.

Chapitre I : Contexte atmosphérique

Ce premier chapitre vise à donner une vue d'ensemble des aspects les plus pertinents de la chimie atmosphérique liés à l'axe de recherche et aux objectifs de ce travail.

Tout d'abord, une brève description de la structure et de la composition de l'atmosphère terrestre est donnée et les principaux processus physico-chimique de dégradation des espèces chimiques qui s'y déroulent sont décrits. En outre, les phénomènes de pollution atmosphérique les plus importants sont abordés, en indiquant dans chaque cas l'outil approprié pour leur étude. Enfin, les composés étudiés dans cette thèse de doctorat sont introduits et les objectifs proposés pour réaliser une évaluation de l'impact environnemental de ces espèces sont présentés.

I.1 Composition de l'atmosphère terrestre

L'atmosphère terrestre est composée principalement de diazote (N_2 , 78,08%), dioxygène (O_2 , 20,95%) et d'argon (Ar, 0,93%). La vapeur d'eau est également l'une des espèces les plus abondantes (H_2O). Elle se trouve principalement dans la basse atmosphère et sa concentration est très variable, atteignant parfois des concentrations de 4 %. Les autres constituants gazeux sont présents en quantités infimes, représentant moins de 1 % du total (les composants à l'état de traces sont ceux dont l'abondance est inférieure à 0,0001 %) (Tableau I.1). Certains de ces composants à l'état de traces jouent un rôle très important dans le bilan radiatif et les propriétés chimiques de l'atmosphère, et ont donc une grande importance dans le développement des processus chimiques qui se déroulent dans l'atmosphère, tels que la destruction de la couche d'ozone, le réchauffement climatique ou les épisodes de pollution locale.[3] Ce mélange de substances chimiques, peut générer par des processus physico-chimiques des espèces radicalaires de différentes natures, qui sont à la base de la chimie atmosphérique. Ces processus déterminent la capacité d'oxydation de l'atmosphère et, par conséquent, les temps de séjour dans l'atmosphère des composés organiques volatils d'origine tant anthropique que biogénique.

Tableau I.1: Composition chimique moyenne de la troposphère. [4]		
Gaz constituants	Formule chimique	Pourcentage en volume (%)
Azote	N ₂	78,08
Oxygène	O ₂	20,95
Vapeur d'eau	H ₂ O	0 – 4
Argon	Ar	0,93
Dioxyde de carbone	CO ₂	0,0416
Néon	Ne	0,0018
Hélium	He	0,0005
Hydrogène	H ₂	0,00005
Méthane	CH ₄	0,000189
Ozone	O ₃	0,000004
Oxyde nitreux	N ₂ O	0,0000334

Dans l'atmosphère, en plus des gaz, il y a aussi des aérosols, des particules solides et liquides en suspension, dont la permanence dans l'air dépend de leur taille et des mouvements des masses d'air.

I.2 Couches atmosphériques

L'atmosphère est divisée en deux régions appelées basse et haute atmosphère. On considère que la basse atmosphère s'étend jusqu'à la stratosphère, depuis la surface de la terre à environ 50 km d'altitude. L'atmosphère terrestre est caractérisée par deux variables fondamentales : la pression et la température.

La température et la pression varient avec l'altitude, le profil de variation de la température en fonction de l'altitude étant à la base de la classification de l'atmosphère en différentes couches (figure I.1).

Les régions ou les couches qui composent l'atmosphère terrestre selon la variation température-altitude sont décrites ci-dessous :

Troposphère : Il s'agit de la région la plus proche de la surface de la terre, qui s'étend de la surface de la terre à une altitude d'environ 15 km, selon la latitude et la période de l'année.[5]

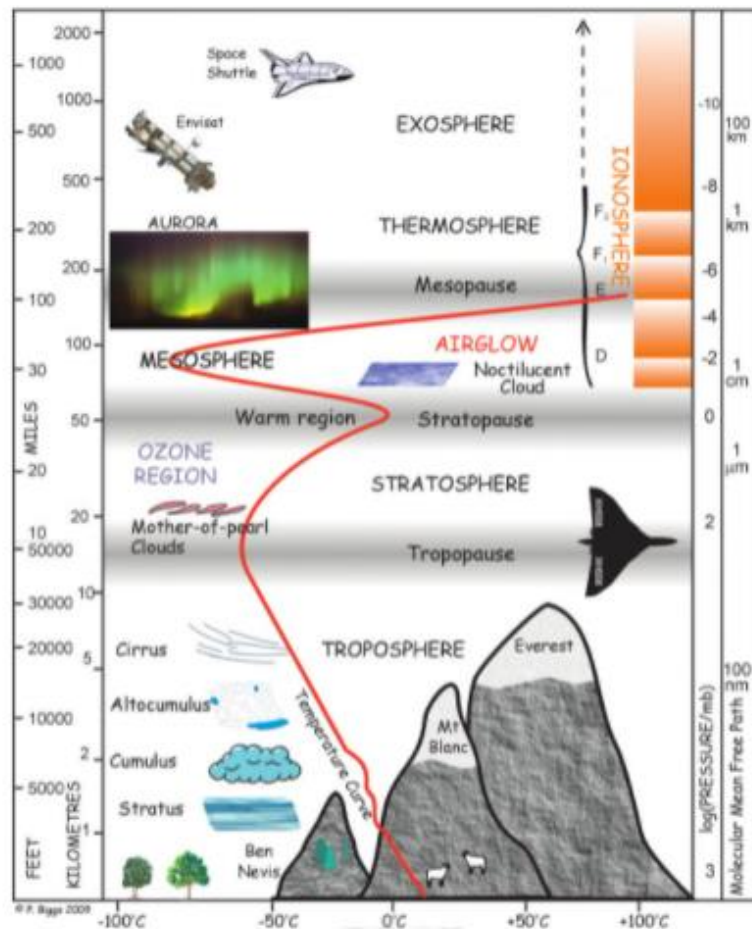


Figure I.1: Différentes couches de l'atmosphère avec l'augmentation de l'altitude. [6]

Cette région est aussi divisée en deux sous-couches :

- Couche limite : Elle s'étend de la surface jusqu'à environ 2 km pendant le jour et un peu moins la nuit. Il s'agit d'une région turbulente et à mélange rapide. Le mélange turbulent est causé par une forte interaction des masses d'air avec la surface terrestre et il peut servir localement à transporter des composés anthropiques ou biogènes entre différentes zones. Ces phénomènes de mélange et de transport se déroulent sur des périodes de temps de l'ordre de quelques minutes.
- La troposphère libre : La circulation atmosphérique n'est pas limitée par la surface, mais elle est un peu affectée.

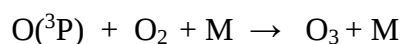
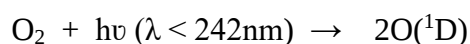
La masse atmosphérique est de 99% dans les 30 premiers kilomètres de l'atmosphère. Bien que la troposphère ne représente qu'une petite partie de l'atmosphère entière, elle contient environ 90 % de la masse totale de l'atmosphère.

La région de transition entre la troposphère et la stratosphère est appelée tropopause. Elle présente une inversion du gradient de température, de sorte que les masses d'air chaud de la stratosphère sont situées au-dessus des masses d'air froid de la troposphère.

Le transport des constituants chimiques à travers la tropopause dans les deux sens (vers le haut et vers le bas) est d'une grande importance. Un grand nombre des réactifs minoritaires de la stratosphère sont libérés dans la troposphère de manière naturelle ou anthropique. En outre, le transport descendant peut être un mécanisme important pour la perte stratosphérique de ces espèces et de leurs produits et une source d'ozone pour la chimie troposphérique.

Stratosphère : S'étend de la tropopause à la stratopause ($\approx 45\text{-}55$ km d'altitude). Dans cette couche, la température augmente progressivement avec l'altitude de ≈ 20 à 50 km jusqu'à atteindre des valeurs de température de 270 K à la stratopause qui est la région limite entre la stratosphère et la mésosphère et où la variation de température avec l'altitude n'est pas significative. La raison de l'augmentation progressive de la température au-dessus de 270 K est le résultat direct du réchauffement causé par l'absorption du rayonnement UV-C solaire par la couche d'ozone et le cycle de formation/destruction de l'ozone.[7]

La chimie de la stratosphère est principalement caractérisée par des réactions impliquant l'ozone, ainsi que des espèces qui influencent sa concentration. Une caractéristique importante de la stratosphère est la présence de 90% de l'ozone atmosphérique. La majeure partie de l'ozone se trouve dans une bande définie entre environ 15 et 30 km d'altitude. L'ozone se forme dans la stratosphère par l'action du rayonnement ultraviolet sur l'oxygène, [8] la concentration maximale d'ozone étant atteinte à une altitude de 25 km :



Mésosphère : S'étend de la stratopause à la mésopause ($\approx 80 - 90$ km d'altitude). Dans cette région, la température diminue à nouveau jusqu'à la mésopause. La température diminue avec la latitude à un taux de $3,75 \text{ K km}^{-1}$ jusqu'à ce qu'elle atteigne un minimum à la mésopause autour de 175 K, soit la température la plus basse de l'atmosphère.[6]

La thermosphère : Région au-dessus de la mésopause s'étendant d'environ 85-90 km à des altitudes de plusieurs centaines de kilomètres, caractérisée par des températures élevées (de 500 à 2000 K) résultant de l'absorption du rayonnement de courte longueur d'onde par N_2 et O_2 .

Au fur et à mesure que l'altitude augmente, la densité de l'atmosphère diminue et les collisions entre les espèces sont moins probables, ce qui signifie qu'il y a un excès d'énergie conduisant à la libération de cette énergie sous forme de chaleur. Ceci se traduit par une augmentation de la température dans la thermosphère, de sorte que les températures élevées atteintes dans la thermosphère sont dues au fait que la densité est très faible et à l'inefficacité à disperser l'énergie par le transfert de rayonnement.

Exosphère : La couche la plus externe de l'atmosphère au-dessus de 500 km d'altitude. Elle se compose principalement d'atomes et d'ions d'oxygène, d'hydrogène et d'hélium. Dans celle-ci, un grand nombre de molécules ont suffisamment d'énergie pour échapper à la force gravitationnelle de la Terre, l'évasion des atomes d'hydrogène en étant un bon exemple.

En plus de la classification ci-dessus, on peut définir une autre couche appelée **ionosphère**, dans laquelle se produisent des phénomènes tels que les aurores polaires, dus à l'excitation produite dans les particules par le vent solaire. Cette région est caractérisée par une grande partie des atomes et molécules chargés électriquement et comprend la haute stratosphère, la mésosphère et la thermosphère.[7] La composition des ions positifs dans la partie inférieure de la thermosphère est dominée par NO^+ et O_2^+ pendant la journée. En dessous de 90 km, les protons hydratés $[\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n]$ sont également présents, les ions positifs devenant dominants dans la basse mésosphère. Au-dessus de 90 km, les charges négatives sont dues exclusivement à des électrons libres, tandis qu'en dessous de ce niveau, les ions négatifs deviennent relativement abondants. En raison de ces caractéristiques, la magnétosphère peut être définie comme la région de l'atmosphère où les phénomènes magnétiques et la conductivité atmosphérique élevée, causée par l'ionisation, sont importants pour déterminer le comportement des particules chargées.

L'atmosphère peut également être structurée en fonction de son comportement en tant que réacteur chimique, et l'on peut distinguer deux régions :

- **Homosphère :** C'est la région dans laquelle les gaz sont bien mélangés (composition plus homogène), elle est située à des altitudes inférieures à 100 km et comprend la troposphère, la stratosphère et la mésosphère.
- **Hétérosphère :** Située à des altitudes supérieures à 100 km. Elle est riche en ions et en espèces dissociées à la suite de l'absorption de rayonnements, et est dominée par des processus de transfert de matière basés sur la diffusion.

La région de transition de l'atmosphère entre les deux est appelée turbopause ou homopause.

I.3 Dégradation photochimique

Le soleil est la principale source de rayonnement électromagnétique pour l'atmosphère terrestre, son émission étant similaire à celle produite par un corps noir à une température d'environ 5770 K. Lorsque le rayonnement du soleil entre en contact avec l'atmosphère terrestre, le rayonnement UV à haute énergie est filtré dans les couches supérieures par des espèces telles que O_2 , O_3 et N_2 , de sorte que seul la troposphère n'est atteinte que par les rayonnements de longueur d'onde supérieure à 290 nm, appelés rayonnements actiniques.

Certains constituants de l'atmosphère participent au maintien d'une température moyenne de surface qui permet le développement de la vie. Sans leur présence, la terre serait une planète gelée dont la température superficielle serait en moyenne de $-18^{\circ}C$.

L'irradiation solaire fournie de l'énergie à la terre (Figure I.2). Environ la moitié de ce flux d'énergie est absorbée par la surface terrestre. La terre ainsi échauffée réémet un rayonnement dans l'infrarouge. Un tiers du flux solaire est réfléchi vers l'espace par l'atmosphère, notamment par l'intermédiaire des particules qui s'y trouvent ou encore par les nuages. Les 20% restants sont directement absorbés par les constituants atmosphériques tels H_2O , CO_2 , CH_4 ou O_3 .

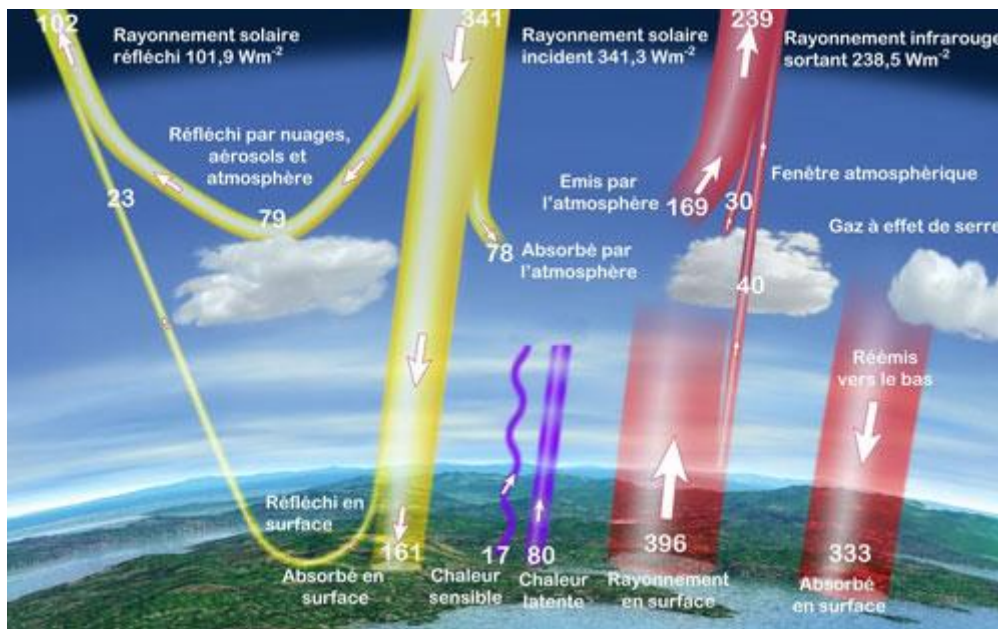


Figure I.2: Emission des gaz à effet de serre (source : Météo-France).[9]

D'autre part, le rayonnement tellurique (émission maximum dans l'infrarouge vers $12\mu m$) est absorbé par certains gaz atmosphériques (appelés gaz à effet de serre) qui passent dans un état excité. La restitution de l'énergie ainsi captée se traduit par un dégagement de chaleur qui

induit une hausse de la température de la troposphère. La présence dans l'atmosphère de la vapeur d'eau (H_2O), CO_2 , O_3 , CH_4 et N_2O engendre ainsi un effet de serre naturel.

L'atmosphère intervient également sur le climat par l'intermédiaire des particules qui y sont présentes. Les particules d'origine naturelle, telles que les cendres volcaniques (aérosols sulfatés) ou provenant des feux de biomasse, conduisent à une baisse température à la surface de la terre par rétrodiffusion de la lumière solaire vers l'espace. Les particules peuvent, en plus de rétrodiffusion, absorber le rayonnement infrarouge qui est par la suite converti en chaleur. Toute perturbation dans les concentrations d'une espèce radiativement active, telle que le CO_2 , les aérosols, qui affectent l'énergie radiative absorbée par la surface, a un effet différent sur le forçage radiatif qui provoque par la suite une perturbation dans le bilan énergétique radiatif du système climatique de la Terre. Cette perturbation ou déséquilibre du bilan radiatif est susceptible d'entraîner des modifications des paramètres climatiques et donc d'aboutir à un nouvel état d'équilibre du système climatique (Figure I.3).

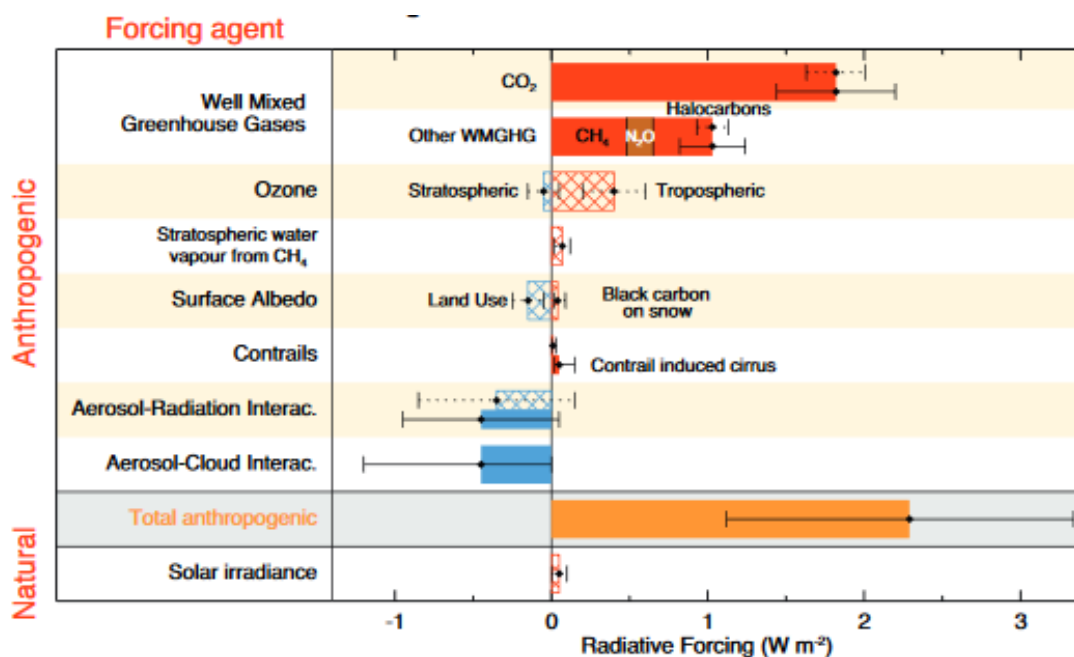


Figure I.3: Forçage radiatif du climat entre 1750 et 2011[10]

I.4 Chimie de la troposphère.

L'atmosphère est un milieu oxydant. De nombreux gaz à l'état de traces importants pour l'environnement sont éliminés par oxydation, notamment les composés organiques volatils, (COV) ainsi que les gaz soufrés et bien d'autres.

La connaissance des processus d'oxydation de ces espèces est d'une importance majeure dans l'étude de la composition et du comportement de l'atmosphère. La variation du pouvoir oxydant de l'atmosphère a des conséquences sur la pollution, la formation d'aérosols, l'effet de serre etc. En bref, elle a des conséquences sur la vie telle que nous la connaissons. 90% de la masse de l'atmosphère est située dans la troposphère, où se déroulent la plupart des processus de dégradation de ces composés organiques volatils.

La dégradation atmosphérique de ces espèces polluantes n'est pas toujours initiée par une réaction avec un oxydant atmosphérique, dans de nombreux cas elle commence par un processus de photolyse sous l'action de la lumière solaire.

Parmi les oxydants les plus importants dans l'atmosphère, on trouve :

- Le radical hydroxyle (OH), principal agent oxydant pendant la journée.
- Le radical nitrate (NO_3), principal agent oxydant pendant la nuit.
- L'ozone (O_3), agissant aussi bien le jour que la nuit, mais avec une réactivité moindre que les radicaux OH et NO_3 . [11]

La chimie des radicaux OH et NO_3 , des atomes de chlore et de l'ozone, les principaux oxydants de la troposphère, est brièvement décrite ci-dessous.

a) Le radical hydroxyle (OH)

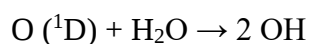
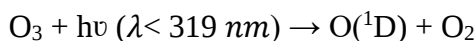
La chimie homogène en phase gazeuse de la troposphère est contrôlée par la réactivité du radical hydroxyle avec la plupart des composants à l'état de traces présents dans la troposphère, malgré sa concentration relativement faible, $[\text{OH}] = 1 \times 10^6$ molécules cm^{-3} . [12]

➤ Sources de radicaux hydroxyles

La plupart des processus de génération de radicaux OH sont de nature photochimique, de sorte que le radical OH est un agent oxydant diurne. L'abondance de ce radical est considérée comme une estimation du pouvoir oxydant de l'atmosphère. Le radical hydroxyle est formé dans la troposphère par les processus suivants: [13]

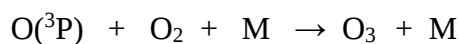
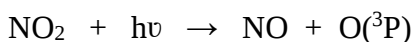
○ Photolyse de l'ozone

Le radical OH se forme dans la troposphère, comme dans la stratosphère, lors de la réaction de la vapeur d'eau avec l'oxygène atomique excité, O (¹D), provenant de la photolyse de l'ozone :

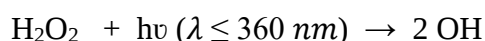


L'ozone troposphérique se forme principalement par l'oxydation de composés organiques volatils (COV) en présence d'oxydes d'azote et de lumière solaire. La réaction des COV avec OH génère généralement un radical alkyle (R[•]) qui, en présence d'oxygène moléculaire, évolue vers un radical peroxy (ROO[•]). Ces radicaux peroxy sont transformés en radicaux alcoxy (RO[•]) par leur réaction avec le NO qui est converti en NO₂.

La photolyse du dioxyde d'azote est responsable de la formation d'ozone troposphérique et constitue donc une voie importante de régénération, voire de formation de radicaux hydroxyles [7] :



○ Photolyse de l'acide nitreux et du peroxyde d'hydrogène



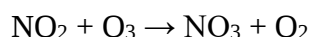
b) Le radical nitrate (NO₃)

Les études menées au cours des dernières décennies indiquent qu'il joue un rôle très important dans la chimie troposphérique.

En plus des processus d'oxydation pendant la journée par réaction avec les radicaux OH, d'autres processus d'oxydation se produisent dans la troposphère pendant la nuit, principalement en raison de réactions avec le radical NO₃. Le radical NO₃ est rapidement photolysé pendant la journée, c'est pourquoi son rôle d'agent oxydant est plus important pendant la nuit, lorsque sa concentration est la plus élevée.

➤ Sources du radical NO₃ troposphérique

○ Réaction entre NO₂ et O₃



Cette réaction, qui est relativement lente, est la source atmosphérique la plus importante de NO₃, puisque l'ozone est présent en quantités suffisamment importantes dans l'atmosphère.

Cette réaction permet à son tour d'expliquer pourquoi la chimie des radicaux NO₃ est plus importante dans les environnements urbains pollués, où la concentration des espèces précurseurs (NO₂ et O₃) est plus élevée que dans les environnements ruraux.

○ Dissociation de N₂O₅

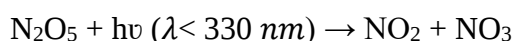
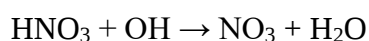
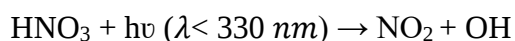
C'est la deuxième réaction la plus importante en tant que source de NO₃ troposphérique, après la réaction précédente de NO₂ et O₃.



Il s'agit d'un équilibre réversible qui sera déplacé dans un sens ou dans l'autre en fonction principalement de la température et des concentrations des espèces participant à l'équilibre. Ainsi, N₂O₅ peut être formé dans les régions froides de l'atmosphère à partir de NO₂ et NO₃ et transporté vers les régions chaudes en libérant NO₃ et NO₂, de sorte que N₂O₅ est une "espèce réservoir" de NO₃.

○ Réactions photochimiques et radicalaires

N₂O₅ peut réagir de manière hétérogène avec H₂O pour générer HNO₃, une espèce qui contribue aux pluies acides.



Le faible faisceau de lumière ultraviolette arrivant de la troposphère et la concentration relativement faible de radicaux libres rendent ces processus peu importants comme sources troposphériques de NO₃ par rapport à la première réaction entre NO₂ et O₃.

c) Molécules d'ozone (O₃)

L'ozone est le troisième oxydant de l'atmosphère. Il est présent à une concentration à peu près constante de jour comme de nuit, mais sa réactivité avec divers composés organiques est généralement plus faible que celle du radical OH et du NO₃.

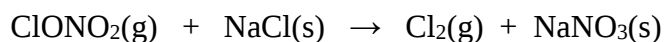
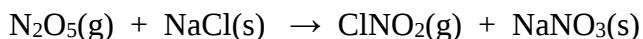
L'abondance de l'ozone dans la troposphère est essentielle pour déterminer le pouvoir oxydant de la troposphère, non seulement en raison du caractère oxydant intrinsèque de l'ozone, mais aussi parce qu'il est une source primaire de radicaux OH et de radicaux NO₃. L'ozone est aussi un polluant dangereux pour la santé humaine, car sa nature irritante affecte les voies respiratoires.[11]

d) Les halogènes : les atomes de chlore (Cl)

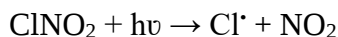
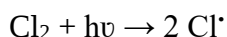
On trouve dans la troposphère une grande variété de composés halogénés, la plupart d'origine anthropique et seulement quelques-uns d'origine naturelle. Les océans représentent une source de composés halogénés car le sel marin contient du Cl (55,7 %), du Br (0,19 %) en poids.[14]

➤ Sources de génération d'atomes de chlore

- Par photolyse des composés générés lors de l'évaporation des gouttelettes d'eau de mer. Dans les zones marines, les brises de mer transportent des particules d'aérosol solides en suspension, principalement du NaCl, qui peuvent réagir avec des espèces gazeuses telles que N₂O₅ et ClONO₂ pour produire des espèces chlorées photochimiquement instable qui génèrent des atomes de Cl.



- A l'aube, la photolyse de ClNO₂ et Cl₂ formés par ces deux réactions, et accumulés pendant la nuit, donne naissance au chlore atomique.



- ClNO₂ peut être généré à partir de la réaction hétérogène entre HCl, NO₂ ou N₂O₅ déposé sur une surface solide.[1]

I.5 Pollution atmosphérique

La composition des différentes couches de l'atmosphère peut être modifiée par différentes causes. L'une de ces causes est constituée par les réactions qui se produisent entre les composés chimiques présents dans l'atmosphère. Ces réactions sont principalement initiées par voie photochimique et influencent à leur tour les profils de température et la concentration des espèces présentes dans les différentes couches.

Les espèces chimiques considérées comme des polluants peuvent être générées dans la troposphère ou émises depuis la surface de la terre. Une fois dans la troposphère, elles peuvent suivre trois voies ou processus :

- Réactions photochimiques dans la zone d'émission (chimie de la troposphère).
- Transport vers la stratosphère, où elles peuvent subir une autre série de processus, conduisant à des cycles catalytiques de destruction de l'ozone.
- Après un temps de résidence ou de séjour dans la troposphère, les espèces chimiques peuvent être déposées à la surface de la terre, par dépôt sec ou humide.

La composition de l'atmosphère peut être modifiée en raison de la présence de ces espèces chimiques polluantes. La pollution atmosphérique peut être définie comme une conséquence de la présence de concentrations de différentes substances présentes dans l'atmosphère, provenant de sources naturelles ou d'activités anthropiques, qui sont supérieures à leurs niveaux normaux et dans des concentrations suffisamment élevées pour causer des dommages à l'environnement c'est-à-dire, aux humains, aux animaux, aux plantes, et aux matériaux.

Les sources de pollution atmosphérique peuvent être d'origine (Figure I.4):

- Naturelle : Elles sont dues à des facteurs biologiques, principalement les éruptions volcaniques, le pollen, la poussière causée par le vent et les feux de forêt, les émissions de la végétation (comme les terpènes), l'activité microbiologique...
- Anthropique : Elles sont émises par tous les secteurs d'activité humaine

Les polluants à leur tour peuvent être regroupés en deux catégories :

- Polluants primaires : Il s'agit d'espèces chimiques émises directement dans l'atmosphère par des sources d'émission identifiables. Ce groupe comprend CO, CO₂, NO_x (NO et NO₂), les composés soufrés (principalement SO₂), les composés organiques volatils, les particules, NH₃...

- Polluants secondaires : Ce sont les espèces qui se forment à la suite des processus chimiques ou photochimiques que les polluants primaires subissent dans l'atmosphère. Ces polluants secondaires sont responsables de divers problèmes environnementaux tels que les pluies acides.

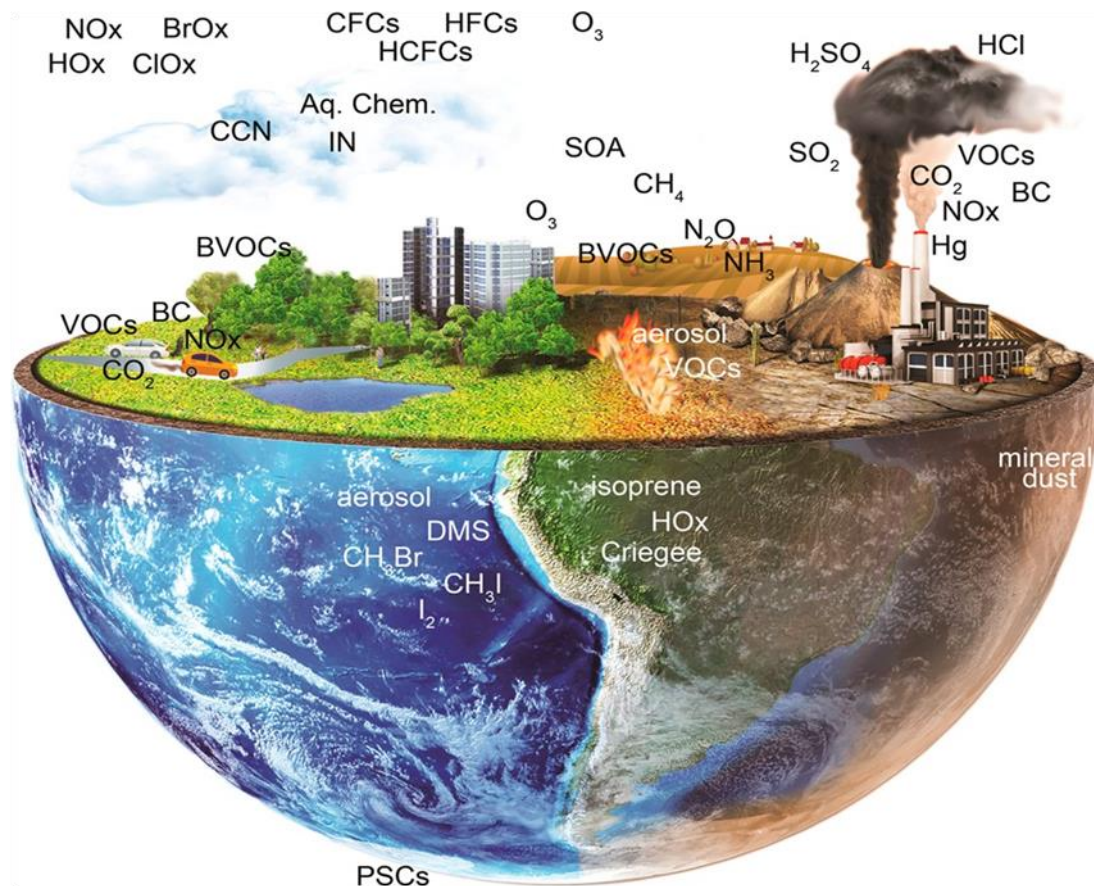


Figure I.4 : Une vue chimique de l'atmosphère mettant en évidence les sources d'émissions biogéniques et anthropiques et les principales espèces atmosphériques. [15]

I.6 Polluants atmosphériques

Dans les parties suivantes, on présente une brève description des principales familles de gaz polluants atmosphériques et de leurs principales sources d'émission.

I.6.1 Composés soufrés

Le soufre est un composé essentiel à la vie sur Terre. Il est absorbé par les organismes vivants, y compris les plantes, alors qu'en même temps il est émis sous forme de composés liés au métabolisme. Les principaux gaz contenant du soufre sont le sulfure de diméthyle (DMS), le sulfure de carbonyle (OCS), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le disulfure de diméthyle (DMDS), le disulfure de carbone (CS_2) et le dioxyde de soufre (SO_2). SO_2 est émis de manière anthropogénique par la combustion de combustibles fossiles. Les émissions de soufre provenant des volcans et de la combustion de la biomasse se présentent essentiellement sous la forme de dioxyde de soufre. Ces sources contribuent à environ 10 % et 2 %, respectivement, au flux de SO_2 . Cependant, la principale source de soufre émise dans l'atmosphère dans l'hémisphère sud provient des océans, le DMS, qui est généré par l'activité métabolique du phytoplancton marin. Dans l'atmosphère, le SO_2 se transforme principalement en SO_3 puis en acide sulfurique qui provoque des pluies acides, la déforestation et la formation d'aérosols et de brouillards acides. [1]

I.6.2 Composés organiques volatils (COV)

Les quatre électrons que l'atome de carbone possède dans sa couche de valence lui permettent d'établir des liaisons simples, doubles et triples avec de nombreux autres éléments : hydrogène, oxygène, azote, soufre, halogènes, etc. Les liaisons carbone-carbone sont très courantes, et permettent la formation de molécules linéaires et cycliques. Des milliers de molécules organiques sont connues, beaucoup d'entre elles sont volatiles et certaines jouent un rôle important dans la chimie de l'atmosphère. Cette famille comprend le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2), les hydrocarbures de formule générale C_nH_m et les hydrocarbures contenant des hétéroatomes (oxygène, azote, halogènes ou soufre) [7]. Il est bien connu que dans l'atmosphère il ya un mélange de COV, certains d'entre eux étant de nature biogénique et d'autres résultants de l'activité humaine (anthropique). Les COV générés par voie biologique sont principalement des hydrocarbures, mais des quantités non négligeables de COV partiellement oxydés tels que des alcools, des aldéhydes, des cétones, les éthers et des acides sont également émises. Ces composés peuvent également être générés *in situ* dans l'atmosphère comme intermédiaires dans l'oxydation d'autres COV.

Les COV sont des polluants primaires qui, lors de leur dégradation atmosphérique, génèrent d'autres polluants (secondaires) tels que l'ozone, etc. dont l'effet polluant peut-être encore plus

important que celui des polluants primaires. Parmi les composés organiques volatils, le méthane est de loin le plus abondant.

Sources des composés organiques volatils

La source biogénique est la principale source d'émissions de COV dans l'atmosphère, l'isoprène étant le composé émis en plus forte concentration, suivi des monoterpènes, issus de divers processus physiologiques des plantes.[16]

Les émissions anthropiques proviennent principalement de l'utilisation du pétrole et de ses dérivés, ainsi que de l'utilisation de divers types de solvants dans les industries, qui émettent des COV dans l'atmosphère lorsqu'ils s'évaporent.

Les concentrations de COV varient dans le temps et dans l'espace. Les hydrocarbures à chaîne courte, généralement des alcanes, car ils ont une durée de vie troposphérique plus longue, se trouvent dans la haute troposphère, tandis que les concentrations les plus élevées de composés oxygénés sont situées près de leurs sources d'émission.

D'après la figure I.5, on observe une forte baisse des émissions de COVNM de la France avec plus de 50% de diminution entre 1990 et 2019. On remarque une forte évolution des émissions du secteur du transport routier qui prédominait largement avec près de 40 % des émissions totales en 1990, alors qu'en 2019, celui-ci ne représente que 13% des émissions totales.

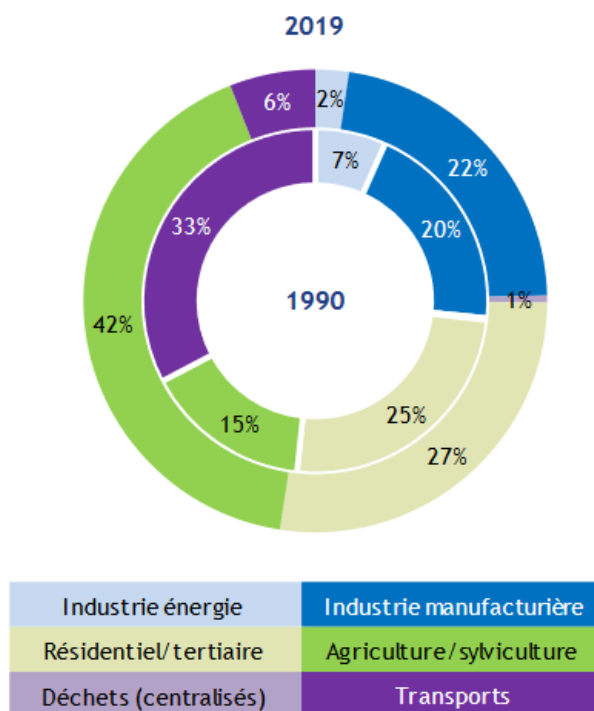


Figure I.5 : Evolution des émissions atmosphériques des COVNM (Composés Organiques Volatils Non-Méthaniques) par secteur en France en kt[17]

I.6.3 Les Composés Organiques Volatils Oxygénés

Les composés organiques volatils oxygénés (COVO) constituent une partie des COV. Ils contiennent des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et éventuellement d'autres hétéroatomes. Les composés oxygénés les plus courants sont les alcools (ROH), les éthers (ROR), les aldéhydes (RCHO), les cétones [RC(O)R], les esters [RC(O)OR] et les acides [RC(O)OH], ainsi que les composés oxygénés contenant des atomes d'azote.[2]

Ces dernières années, l'étude du rôle des COVO dans l'atmosphère et dans les processus de pollution a connu un intérêt important, et des études cinétiques ont été réalisées avec les radicaux OH, car ces réactions constituent un processus important dans l'oxydation de ces composés dans l'atmosphère. Ces études ont permis de calculer les durées de vie de ces espèces dans l'atmosphère, de déterminer leur transport à l'échelle géographique et, par conséquent, d'évaluer l'impact atmosphérique que ces espèces peuvent avoir à l'échelle locale, régionale ou globale.[2,18] De même, la détermination des constantes de vitesse de réaction a permis de développer des méthodes de prédiction des constantes de vitesse pour ces COVO, comme la méthode SAR (Structure-Activity-Relationship),[19] tant pour les réactions avec les radicaux OH et NO₃ que pour les atomes de chlore.

a) Importance des composés oxygénés dans la chimie de l'atmosphère

D'une manière générale, les composés organiques émis dans l'atmosphère sont convertis en composés organiques oxygénés par plusieurs étapes d'oxydation. Par exemple, l'oxydation de l'éthane donne CH₃CHO, C₂H₅OH, et C₂H₅OOH comme produits de première génération et CH₃OH, CH₃OOH, CH₂O, et HC(O)OH comme produits de seconde génération.[20] Par conséquent, l'impact des COVOs sur la composition chimique de l'atmosphère est multiple. Les COVOs participent à la formation d'aérosols organiques secondaires, contribuent à la chimie des HOx dans la haute troposphère, jouent un rôle dans le transport des polluants et sont utilisés comme indicateurs des émissions de COV.[2]

b) Émissions de composés oxygénés dans la troposphère

Ces composés sont émis dans la troposphère par plusieurs voies telles que :

- ✚ l'évaporation de solvants ou de carburants oxygénés utilisés dans l'industrie et disponibles dans le commerce ;

- + les émissions de sources mobiles ou fixes alimentées par des hydrocarbures, provenant d'une combustion incomplète des carburants ;
- + les émissions de sources biologiques ;
- + l'évaporation et le rejet de certains produits utilisés à domicile ;
- + l'oxydation atmosphérique de toutes les émissions d'hydrocarbures qui pénètrent dans l'atmosphère.

Il convient de noter que, puisque tous les COV présents dans l'atmosphère sont finalement convertis en composés oxygénés, toute la classe des COV doit être considérée comme des composés oxygénés existants ou potentiels.[2]

I.6.4 Les époxydes

Les époxydes sont des éthers cycliques plus réactifs que les éthers simples. Ils sont utilisés dans l'industrie notamment pour fabriquer des antigels et de l'éthylène glycol. Ce sont des hétérocycles tendus que l'on rencontre dans toute la chimie. Ils réagissent facilement, souvent par des réactions qui réduisent la tension sur le cycle, comme l'addition d'un nucléophile à un carbone du cycle.[21]

De nombreux mécanismes de réaction formant des époxydes ont été identifiés jusqu'à présent, il peut s'agir de :

- + Réactions d'association simple avec des oxydants :



- + Les processus unimoléculaires, tels que les réactions de fermeture de cycle qui se produisent pour les radicaux hydroperoxy alkyles,[27,28] et les hydroperoxydes insaturés, sont potentiellement plus importants.[29] Ils ont été impliqués dans la formation de produits d'oxydation hautement fonctionnalisés de composés organiques volatils biogéniques tels que les époxydiols d'isoprène (IEPOX), produits d'oxydation clés de l'isoprène en phase gazeuse.

Il existe plusieurs émissions primaires d'époxydes liées à la production industrielle, par exemple les réactions d'alcoxylation pour la synthèse des polymères,[30] ainsi que des émissions naturelles telles que les parfums floraux et autres produits sémiochimiques.[31]

Une fois que les époxydes sont émis dans l'atmosphère, ils s'engagent dans des réactions chimiques. Parmi celles-ci, on peut citer les processus d'ouverture de cycle catalysés par les acides, qui conduisent à des espèces de polyols hautement fonctionnalisés. Ces produits ont une volatilité considérablement réduite par rapport au produit de départ époxyde, et on pense qu'ils contribuent de manière significative à la production d'aérosols organiques secondaires.[32–34] Cependant, ces processus multiphasiques entrent en compétition avec les réactions d'oxydation en phase gazeuse dans l'atmosphère, dont la plus importante devrait être les réactions d'abstraction d'hydrogène avec le radical OH.

I.6.5 Mécanismes de réaction des COVO dans la troposphère

En général, les composés organiques volatils oxygénés, et par conséquent les COV, initient leur réaction dans l'atmosphère par deux mécanismes.

- ✚ Addition des radicaux OH et NO₃, d'O₃ et aussi des atomes de Cl, aux liaisons multiples du composé organique.
- ✚ Abstraction d'un atome H principalement de la liaison C-H (et dans une moindre mesure de la liaison O-H) par les radicaux OH et NO₃ et les atomes de Cl.

Pour les COVO à liaisons multiples, l'addition des radicaux OH domine généralement le processus de d'abstraction de l'atome H, formant des radicaux hydroxyalkyle. L'abstraction de l'atome H par des radicaux OH a lieu à partir de diverses liaisons C-H dans les éthers, les alcools, les carbonyles et les esters. Cette voie de réaction est moins importante pour l'isoprène, les monoterpènes, ainsi que pour les alcools, les éthers, les esters, mais elle est importante pour les aldéhydes à double liaison C=C (par exemple la méthacroléine).[2]

Les réactions d'addition ou d'arrachement conduisent à la formation de radicaux alkyles ou alkyles substitués (R'). Ces radicaux initient d'autres réactions conduisant à la formation d'intermédiaires radicalaires tels que les peroxydes (RO₂') et les alcoxydes (RO').[35]

I.6.6 Les hydrofluoroléfines dans l'atmosphère

Les composés chlorofluorocarbures (CFC) ont été toujours présentés comme les principaux responsables de la destruction de l'ozone stratosphérique. C'est pourquoi le protocole de Montréal (1987) a mis en œuvre une série de mesures visant à contrôler et à réduire les émissions de CFC dans l'atmosphère et à les remplacer par d'autres gaz moins nocifs pour l'environnement.[36]

La première génération de substituts des CFC était constituée d'hydrochlorofluorocarbures (HCFC), dont la structure comporte des atomes d'hydrogène et qui réagissent plus rapidement avec les oxydants troposphériques, réduisant ainsi le nombre de molécules transportées vers la stratosphère. Cependant, comme ils contiennent des atomes de chlore, ils restent des espèces capables de dégrader l'ozone stratosphérique.

Pour résoudre ce problème, l'utilisation de gaz sans atomes de chlore, les HFC, a été proposée. Cependant, ces composés restent dans l'atmosphère pendant de longues périodes, ce qui favorise leur accumulation dans l'atmosphère. Les liaisons C-F présentes dans ces composés absorbent efficacement le rayonnement infrarouge émis par la Terre, agissant comme des gaz à effet de serre et contribuant au réchauffement de la planète.

Lors du sommet de Kyoto (1997), un protocole a été adopté dans lequel les pays industrialisés se sont engagés à réduire les émissions de gaz à effet de serre tout en les remplaçant par des espèces ayant un impact moindre sur l'environnement. C'est ainsi que sont apparues des espèces telles que les oléfines fluorées ou les hydrofluoroléfines (HFO), qui, en incorporant une double liaison C=C dans leur structure, augmentent leur réactivité face aux oxydants troposphériques en réduisant notablement leur durée de vie. De cette manière, leur accumulation dans l'atmosphère est évitée et leur contribution au réchauffement de la planète est minimisée.

I.7 Réactions chimiques hétérogènes

En plus des COV présents en phase gazeuse, l'atmosphère contient des particules solides et liquides en suspension. Toute réaction entre ces particules et les gaz présents dans l'atmosphère relève de la chimie hétérogène et a une influence significative sur la chimie de l'atmosphère.

Dans la troposphère, la composition des aérosols est très variée. Les plus abondants sont ceux formés par l'eau liquide, bien que l'on puisse également trouver des sulfates (SO_4^{2-}), des

nitrate (NO_3^-), des composés organiques, des métaux traces, de la suie et, dans les zones marines, également du sel.

Il existe quatre types de réactions par lesquelles les aérosols sont formés dans la troposphère[6]:

- + Condensation d'un composant gazeux pour former une particule liquide.
- + Réactions homogènes entre deux ou plusieurs gaz pour former des particules. La chimie homogène de certains COV est connue pour donner naissance à des aérosols organiques secondaires (AOS).
- + Réactions hétérogènes entre des gaz et une particule préexistante.
- + Réactions entre particules.

I.8 Motivation du travail

Bien que de nombreuses études cinétiques de composés organiques volatils oxygénés avec le radical hydroxyle OH aient été réalisées ces dernières années, il existe peu d'informations sur la réactivité du radical OH avec certains COVOs tels que les époxydes. En effet, il existe très peu de données dans la littérature pour ces réactions et leur étude contribue à améliorer la connaissance de ces composés dans l'atmosphère.

L'étude des cinétiques de ces processus réactionnels est essentielle pour prévoir l'évolution de ces polluants émis dans l'atmosphère, ainsi que la formation *in situ* d'autres polluants.

Chapitre II : Etude cinétique

II.1 Introduction aux techniques expérimentales pour les études cinétiques en phase gazeuse

Les techniques expérimentales dédiées aux études cinétiques des réactions en phase gazeuse peuvent être regroupées en techniques pour les méthodes relative ou absolue.

- Méthode Relative : les techniques utilisées dans les études par la méthode relative sont celles dans lesquelles la détermination de la constante de vitesse de la réaction d'intérêt, entre un radical et un composé donné, est effectuée par comparaison avec une constante de vitesse connue de la réaction du même radical avec un autre réactif. Par conséquent, ce réactif doit également être ajouté au système étudié. Il n'est donc pas nécessaire de connaître la concentration absolue des réactifs, mais simplement de suivre l'évolution temporelle d'une certaine grandeur directement proportionnelle aux concentrations.

- Méthode Absolue : dans ce cas la détermination de la constante de vitesse de la réaction ne nécessite pas la connaissance d'autres constantes de vitesse, elle se fait donc directement sans qu'il soit nécessaire d'introduire un réactif supplémentaire. Cependant, il est nécessaire de connaître la concentration absolue de l'espèce étudiée. Ces techniques fonctionnent généralement dans des conditions de pseudo-premier ordre pour certains des réactifs impliqués et, souvent, l'évolution temporelle de la concentration de l'espèce radicalaire est suivie. Parmi les techniques absolues les plus couramment utilisées figurent les systèmes à écoulement rapide et les systèmes à écoulement lents ou pseudo-statiques.

Les systèmes à écoulement rapides utilisent comme réacteur un long tube de verre d'un diamètre défini de quelques centimètres, dans lequel on fait circuler le mélange gazeux contenant les réactifs de la réaction étudiée ainsi qu'un gaz vecteur (par exemple He, Ar, N₂). Dans ce type d'expérience, le temps de réaction est déterminé à partir de la distance entre l'injection des réactifs et le point de détection. Des vitesses d'écoulement d'environ 1000 cm s⁻¹ sont généralement utilisées, et peuvent aller jusqu'à 5000 cm s⁻¹. Le principal avantage de cette technique est qu'un profil stationnaire des concentrations des espèces impliquées dans la réaction est atteint le long du tube d'écoulement, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des détecteurs très rapides. Il est courant d'utiliser des spectromètres de masse comme détecteurs, qui, en plus de suivre l'intensité d'un pic donné, peuvent fournir des informations précieuses sur les produits de la réaction. Dans les systèmes à écoulement lent ou pseudo-statique, les espèces radicalaires sont générées *in situ* par photolyse d'une molécule

précurseur, en utilisant la photolyse éclair (PE) ou la photolyse laser pulsée (PLP). La concentration de l'espèce radicalaire est suivie dans le temps par une technique de détection rapide qui est sensible aux changements de concentration à l'échelle de temps où ils se produisent, comme la fluorescence résonante (FR) ou la fluorescence induite par laser (FIL). Dans ce type de systèmes, le débit doit être suffisamment lent pour que le mélange gazeux puisse être considéré comme un système statique à l'intérieur du réacteur au cours de la réaction, mais aussi suffisamment rapide pour qu'entre deux impulsions consécutives, le mélange gazeux soit renouvelé dans la zone de réaction. Ces techniques permettent de réaliser des études cinétiques à différentes températures (entre 200 et 1000 K, voire plus) et pressions (de 5 Torr à plus de 600 Torr).

Dans ce qui suit, les techniques utilisées dans ce travail pour la détermination des constantes de vitesse des réactions entre les composés étudiés avec le radical OH sont brièvement décrites.

II.2 Techniques expérimentales

Lors de cette thèse, les constantes de vitesses des réactions du radical hydroxyle (OH) avec les deux époxydes (l'oxyde de cyclohexène (CHOX) et 1,2 époxy-butane (EPB)) ont été déterminées en utilisant trois techniques expérimentales :

- La photolyse laser pulsé couplée à la fluorescence induite par laser (PLP-FIL) qui est une méthode absolue pour la détermination de la constante de vitesse des réactions des composés étudiés avec le radical OH en fonction de la température et la pression.
- La chambre de simulation atmosphérique (CSA) qui a permis de déterminer la constante de vitesse des réactions des composés étudiés avec le radical OH en utilisant une méthode relative à la température ambiante ($T = 298\text{ K}$) et à la pression atmosphérique ($P = 760\text{ Torr}$).
- Le réacteur à écoulement et à décharge qui a été utilisé seulement dans l'étude de la réaction de 1,2 époxy-butane avec OH en fonction de la température.

Ces dispositifs expérimentaux ne feront l'objet que d'une courte description puisqu'ils ont déjà été détaillés dans des thèses antérieures de l'équipe Réactivité Atmosphérique d'ICARE-CNRS (Orléans) [37–39].

1. La technique de Photolyse Laser Pulsé - Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL)

La technique de la Photolyse Laser Pulsé - Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL) est devenue populaire au début des années 1980 en raison de son large spectre d'utilisation dans le domaine de la recherche sur la cinétique des réactions. Cette technique a été largement utilisée au cours des dernières décennies pour étudier la cinétique de réaction des espèces à courte durée de vie (radicaux/molécules) qui sont importantes dans la chimie de l'atmosphère [39]. Ce système consiste à générer l'espèce réactive (le radical OH dans notre étude) par photolyse laser pulsé d'une molécule précurseur et, une fois générée, l'évolution temporelle de sa concentration (en absence ou en présence de réactif) est suivie par fluorescence induite par laser.

Le principal avantage de cette technique est la réduction de la zone de réaction au centre du réacteur, minimisant ainsi les éventuelles pertes des réactifs qui peuvent se produire sur les parois de la cellule. Un aspect important à prendre en considération lors de l'utilisation de la photolyse par laser pulsé est de connaître la photochimie de la molécule précurseur, car certains des photo-produits pourraient donner lieu à des réactions secondaires qui compliqueraient l'étude cinétique. L'utilisation de la technique PLP-FIL implique l'utilisation de différents lasers, soit pour générer le radical OH, soit pour suivre l'évolution de sa concentration dans le temps. La base et le mode de fonctionnement de ces lasers, ainsi que le reste des éléments qui composent le système expérimental (Figure II.1), sont décrits en détail dans d'autres thèses de doctorat issues du groupe réactivité atmosphérique d'ICARE-CNRS [39,40]. Dans cette technique, une courte impulsion laser (~ 10 ns ou moins) déclenche la réaction en photodissociant des précurseurs pour générer des radicaux. Les lasers de photolyse les plus couramment utilisés sont les lasers à excimère (souvent utilisés aux longueurs d'onde 193 nm, 248 nm et 351 nm) et les lasers Nd:YAG (266 nm et 355 nm). Un autre ensemble de lasers accordables aussi appelés lasers de sonde (laser YAG+laser à colorant) est utilisé pour la mesure de la concentration en radicaux à l'aide de la fluorescence induite par laser (FIL). Les faisceaux des lasers de photolyse et des lasers sondes se propagent généralement perpendiculairement l'un à l'autre, comme le montre la figure II-1.

Dans cette étude, un laser à excimère a été utilisé pour la photolyse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et l'acide nitrique HNO_3 à 248 nm afin de générer un radical OH et un laser à colorant accordable couplé à un laser Nd-YAG ($\lambda \approx 282$ nm) pour induire sa fluorescence.

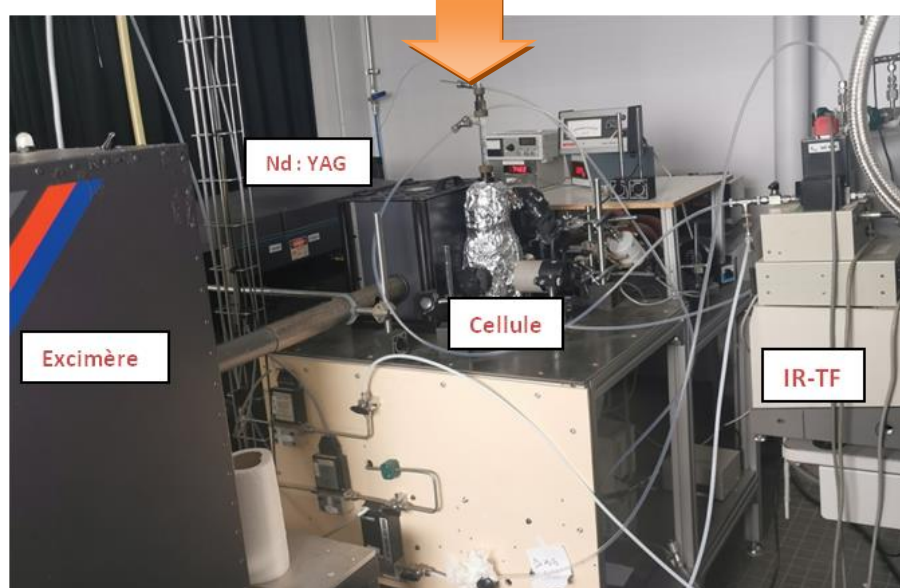
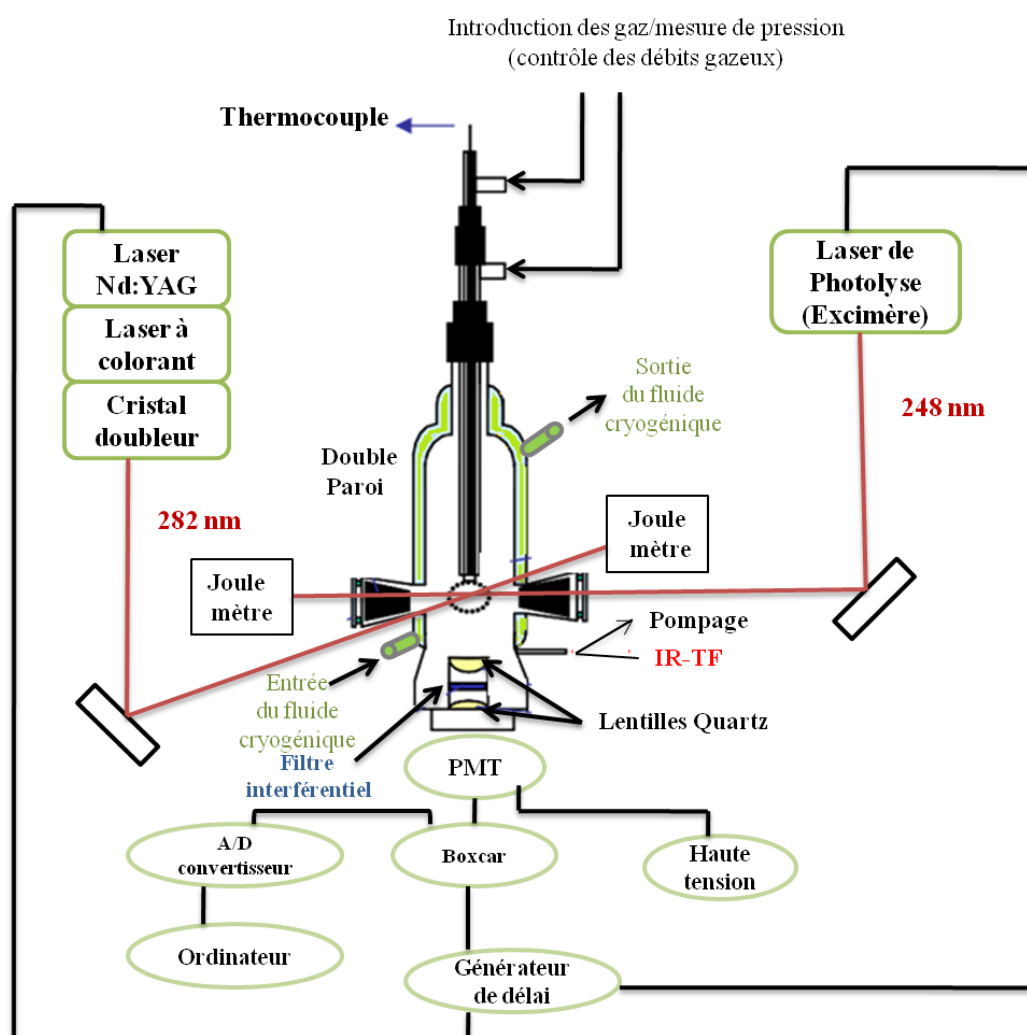


Figure II.1 : Dispositif expérimental de la PLP / FIL

a) Dispositif expérimental

Le réacteur est en Pyrex, d'un volume interne d'environ 200 cm³. Il dispose d'une double paroi afin de réguler la température par une circulation d'éthanol pour les basses températures (typiquement jusqu'à -40°C) ou une circulation d'eau chauffée pour des températures allant jusqu'à 100 °C. La température des gaz dans la cellule est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-aluminium placé proche du centre de la cellule.

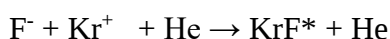
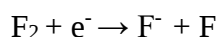
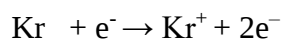
La cellule comporte quatre orifices munis de fenêtres en quartz définissant une croix dans un plan horizontal. Deux fenêtres transmettent le faisceau du laser de photolyse ($\lambda=248$ nm), les deux autres, l'irradiation UV d'excitation de la fluorescence induite par le laser ($\lambda \approx 282$ nm). Les deux faisceaux se croisent au centre de la cellule, ce qui maximise le volume d'intersection devant un cinquième orifice. Ce port est équipé d'une lentille de quartz qui transmet la fluorescence des radicaux OH à détecter. La fluorescence totale des OH est transmise à travers un filtre passe-bande étroit ($\lambda \approx 308$ nm) sur un photomultiplicateur (PM). Le filtre passe-bande et le tube du PM, placés sous la cellule de réaction et coaxiaux au flux gazeux, permettent de discriminer la lumière laser diffusée de la sonde. L'impulsion de sortie du tube PM est intégrée pendant une période prédéfinie par un Boxcar. Le signal intégré est numérisé et envoyé à l'ordinateur pour le calcul de la moyenne et l'analyse.

➤ Production de radicaux OH

- **Laser de photolyse : Exciplexe**

Exciplexe «excitedcomplex», souvent appelé laser excimère «excited dimer», est une forme de laser ultraviolet. Ce type de laser utilise généralement une combinaison des gaz inerte (Ar, Kr ou Xe) est d'un gaz halogène (F₂ ou Cl₂). Dans les conditions appropriées de décharge électrique et de haute pression, un pseudo molécule appelée excimère est créé. Cette molécule ne peut exister qu'à l'état excité et peut donner naissance à une lumière laser dans l'UV. Les gaz nobles tels que le xénon et le krypton sont inertes et ne forment généralement pas de composés stables. Cependant, à l'état excité ils peuvent former des molécules temporairement liées à elles-mêmes (dimères) ou à des halogènes (complexes) tels que le fluor et le chlore. Le composé excité peut renoncer à son énergie excédentaire en subissant une émission spontanée ou stimulée, ce qui donne une molécule à l'état de base fortement répulsive qui se dissocie très rapidement (de l'ordre de la picoseconde) en deux atomes non liés. Cela forme une inversion de population qui produit l'effet laser.

Dans cette étude, le laser exciplexe (LambdaPhysics LPX105i) est utilisé avec KrF (fluorure de krypton). Le krypton et le fluor gazeux absorbent de l'énergie, puis le krypton ionisé réagit avec le fluor ionisé en produisant du fluorure de krypton, un complexe temporaire dans un état d'énergie excité :



Le complexe peut subir une émission spontanée ou stimulée réduisant son état énergétique à un état métastable mais très répulsif. Le complexe à l'état de base se dissocie rapidement en atomes non liés :



Le résultat est une émission de rayonnement qui se produit à 248 nm, correspondant à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité du complexe. A cette longueur d'onde les précurseurs, H_2O_2 ou HNO_3 , sont photolysés pour produire des radicaux hydroxyles.

Le mélange gazeux contenu dans la cavité du laser excimère doit être renouvelé environ une fois par mois, en fonction de la fréquence d'utilisation. Ce mélange n'est pas stable dans le temps et il n'est pas recommandé de faire fonctionner le laser avec une énergie trop faible.

Dans le cas d'un changement de mélange gazeux, en raison du faible niveau d'énergie délivré par le laser excimère, il faut vérifier que la pression dans les lignes de gaz néon, krypton et hélium est de l'ordre de 5 bars. Ces lignes sont maintenues sous haute pression afin d'éviter toute pollution des lignes par l'air ambiant. En ce qui concerne la ligne de gaz halogène (fluor), elle est maintenue sous 2 bars d'hélium. Ceci permet d'éviter la pénétration de l'humidité de l'air ambiant, qui pourrait entraîner une corrosion en cas de présence de fluor résiduel dans la ligne.

Si la pression de l'une des lignes de gaz est descendue à la pression atmosphérique, cela indique la présence d'une fuite. Il est alors nécessaire de localiser la fuite et de la réparer avant de remettre les conduites sous pression.

➤ Détection des radicaux OH

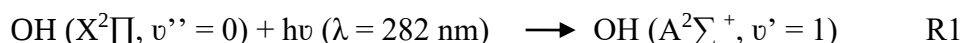
- **Laser d'analyse : Spectroscopie de fluorescence induite par laser FIL**

La spectroscopie de fluorescence induite par laser (FIL) est basée sur l'émission spontanée de lumière (fluorescence) des atomes, de radicaux ou des molécules qui sont initialement excités à des niveaux quantiques d'électrons sélectionnés, absorbant le rayonnement laser (monochromatique). Les spectres de fluorescence décrivent qualitativement et quantitativement la distribution de population des états électroniques excités et de base, et l'effet de la température sur les distributions des molécules dans leurs degrés de liberté. Les principaux avantages de la fluorescence sont la haute résolution et la mesure quantitative de la fluorescence qui ont fait de cette technique une excellente méthode de détection des radicaux dans le domaine de la cinétique chimique.

L'extinction peut influencer l'intensité de la fluorescence en diminuant le signal. L'extinction peut être le résultat de plusieurs phénomènes, tels que des réactions chimiques d'états excités, un réarrangement moléculaire, la formation de complexes à l'état fondamental et un transfert d'énergie par le biais de collisions. Dans les expériences de cette étude, l'extinction est négligeable, et en combinaison avec le faible signal de fond, la sensibilité de la technique a été augmentée de manière significative. Cependant, la présence d'un signal de fond, même minime, ne peut être évitée en FIL, car il provient de la lumière diffusée entrante vers les ports optiques ou à l'intérieur du réacteur. D'autre part, un avantage important de la technique de la fluorescence est également la diffusion homogène de la lumière émise (sphérique), dans toutes les directions de l'espace (la fluorescence n'est pas polarisée). L'inconvénient fondamental de la méthode est la difficulté de déterminer directement et de manière absolue la concentration en composés fluorescents à partir de l'intensité de la fluorescence.

➤ Excitation du radical OH

Les radicaux OH produits par la photolyse du précurseur sont excités, à $\lambda = 282 \text{ nm}$, du niveau vibratoire $v'' = 0$ de l'état fondamental $X^2\Pi$, au niveau vibratoire $v' = 1$ de l'état excité $A_2(R1)$. À cette fin, on utilise le doublement de fréquence d'un laser à colorant (Continuum, ND60) pompé par un laser Nd-YAG.



Le laser Nd-YAG est un laser à l'état solide dont le milieu actif est constitué d'un cristal

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG, Yttrium Aluminium Garnet) dopé avec des ions Nd^{3+} . Le milieu actif est pompé optiquement au moyen de trois lampes flash au Xe, une située dans l'oscillateur et deux dans l'amplificateur; le système de fermeture du laser Nd-YAG permettant de générer des impulsions de courte durée. Ce laser génère des impulsions de haute énergie ($1040 \text{ mJ pulse}^{-1}$) à la fréquence d'émission fondamentale du Nd^{3+} ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). Au moyen d'un cristal doubleur de fréquence (KDP), situé à la sortie de l'amplificateur, une seconde harmonique ($\lambda = 532 \text{ nm}$) est générée, ce qui est nécessaire pour le pompage optique du laser à colorant. L'énergie obtenue dans cette seconde harmonique est d'environ $580 \text{ mJ pulse}^{-1}$ à 10 Hz .

Le milieu actif du laser à colorant est constitué d'une solution de méthanol et de Rhodamine 6G, qui circule en continu à l'intérieur de trois cuves : oscillateur, préamplificateur et amplificateur. La concentration de Rhodamine 6G dans chacune des cellules est recommandée par le fabricant (121 g/L dans l'oscillateur et 51 g/L dans le préamplificateur et l'amplificateur). Cependant, nous avons travaillé à des concentrations plus faibles pour réduire la quantité de lumière diffusée à l'intérieur du réacteur. Une fois la Rhodamine 6G excitée, l'émission fluorescente se produit dans la plage $546\text{-}590 \text{ nm}$, avec une émission maximale entre 550 et 564 nm . En doublant cette fréquence, on obtient une longueur d'onde $\lambda = 282 \text{ nm}$, rayonnement qui se superpose au maximum d'absorption du radical OH. L'énergie à la sortie du laser à colorant est d'environ $15 \text{ mJ impulsion}^{-1}$ à 10 Hz .

Une fois que les radicaux OH sont excités (R1), une fluorescence induite par laser se produit à 282 nm . $\text{OH}(\text{A}^2)$ peut émettre à partir de $v' = 0$ ou 1 à différents niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental $\text{X}^2(v'')$, la transition la plus intense étant à $\lambda = 308 \text{ nm}$ (Figure II.2):

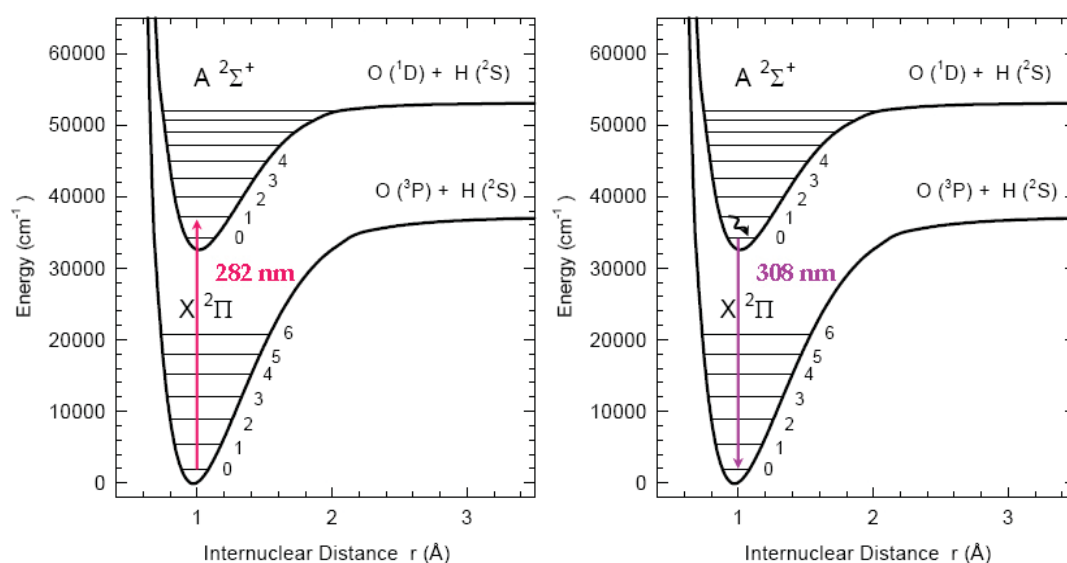
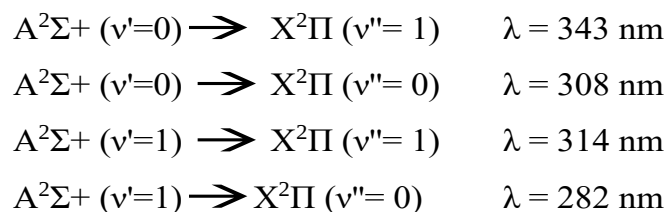


Figure II.2 : courbes d'énergie dynamique simulées de l'excitation relaxation thermique fluorescence des radicaux OH.



Le temps de relaxation (fluorescence, $\tau \sim 10$ nanosecondes) est nettement plus court que celui de la réaction (micro-milliseconde), ce qui garantit la rapidité d'échantillonnage nécessaire.

Un système de lentilles plan-convexes situé au fond de la cellule de réaction recueille la fluorescence du radical OH (perpendiculairement aux faisceaux d'excitation et de photolyse) et la focalise sur le tube photomultiplicateur. Pour minimiser la détection de longueurs d'onde indésirables, qui pourraient interférer avec la détection du signal, un filtre optique passe-bande (Oriel, BG 3) a été utilisé.

Lorsque le signal de fluorescence atteint la photocathode du tube photomultiplicateur, il est converti en courant électrique. La photocathode contient 9 dynodes qui amplifient le courant électronique directement proportionnel à la quantité de photons qui la frappe, produisant un courant de sortie à l'anode.

➤ Acquisition et synchronisation des données

Le signal électrique généré dans le tube photomultiplicateur est intégré avec un intégrateur Boxcar et envoyé à un oscilloscope numérique de 100 MHz pour voir son évolution dans le temps. Enfin, il est transféré à un ordinateur pour une analyse plus approfondie. Le logiciel d'acquisition de données permet de faire la moyenne du signal pour minimiser le bruit.

Un intégrateur Boxcar est un instrument d'acquisition et de récupération rapide de signaux. Il est utilisé pour recueillir le signal en fonction du temps. Les expériences cinétiques ont été réalisées en utilisant deux unités : Boxcar et générateur de délai dans différents modes de fonctionnement. L'un d'eux intègre le signal de fluorescence reçu à différents temps de réaction et l'autre balaie dans le temps l'impulsion d'excitation par rapport à l'impulsion de photolyse, ce qui permet d'exciter le radical OH à différents temps de réaction.

Le laser d'excitation est déclenché extérieurement par le générateur de délais, étant nécessaire deux impulsions différentes : l'impulsion 1 déclenche les lampes flash du laser Nd-YAG, et l'impulsion 2 (coïncide avec la sortie du laser) active le commutateur et a un retard de ≈ 500 ns par rapport à l'impulsion 1. La variation de ce retard fait varier la puissance de sortie du laser. Comme le signal qui déclenche le générateur d'impulsions (provenant du

Boxcar en mode balayage) est balayé dans le temps, le laser sera également balayé dans le temps. En outre, l'impulsion 2 active l'intégrateur Boxcar, qui intègre ensuite le signal de FIL collecté par le tube photomultiplicateur (Figure II.3).

L'intégration du signal de FIL est contrôlée par deux paramètres. Le premier est le "délai initial" de la fenêtre d'intégration (280-310 ns), qui correspond au temps entre la sortie de l'impulsion d'excitation (impulsion 2) et la collecte du signal de FIL. Ce délai est important pour éviter de capter le rayonnement diffusé par le laser d'excitation. Le second paramètre est la "largeur" de la fenêtre d'intégration (300-400 ns), qui est l'intervalle de temps, compté à partir du délai initial, pendant lequel le signal FIL est intégré.

Le temps de réaction est défini par le délai entre le laser de photolyse et le laser d'excitation. Pour mesurer l'émission de la FIL au début de la réaction, ou à l'instant $t = 0$, les deux lasers doivent se croiser dans la chambre de réaction. À cette fin, l'impulsion B est retardée par rapport à l'impulsion A d'environ 500 μs . Ensuite, l'impulsion d'excitation (impulsion 2) est balayée dans le temps, permettant d'observer le signal de fluorescence, directement proportionnel au profil temporel de la concentration en radicaux OH.

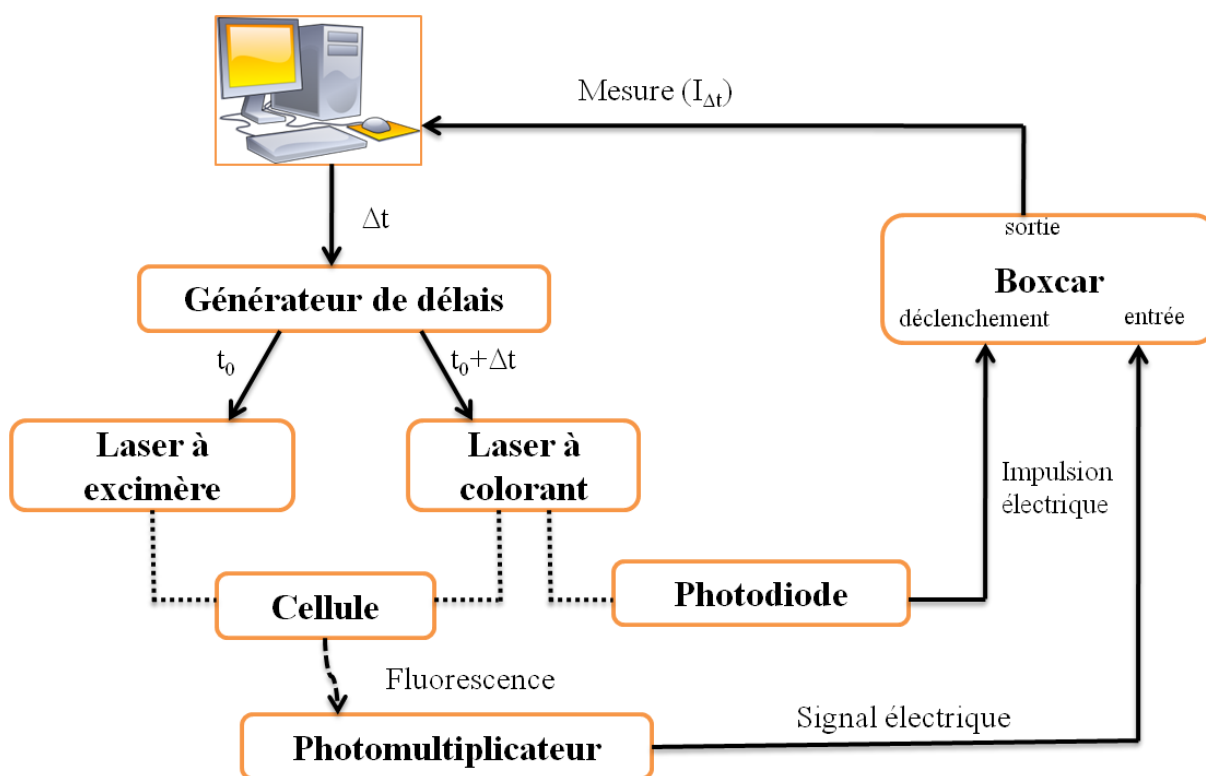


Figure II.3 : Schéma de la mesure dans le dispositif de PLP-FIL

b) Procédure expérimentale

Dans cette étude nous avons utilisé deux précurseurs pour produire les radicaux OH, le peroxyde d'hydrogène et l'acide nitrique (H_2O_2 et HNO_3).

Le peroxyde d'hydrogène a été concentré en faisant circuler de l'air purifié à travers la solution pendant plusieurs jours avant l'utilisation pour éliminer l'eau (Figure II.4). Le H_2O_2 ainsi concentré est ensuite introduit dans le réacteur en faisant barboter un petit flux d'He à travers un bulleur en verre qui est maintenu à température ambiante.

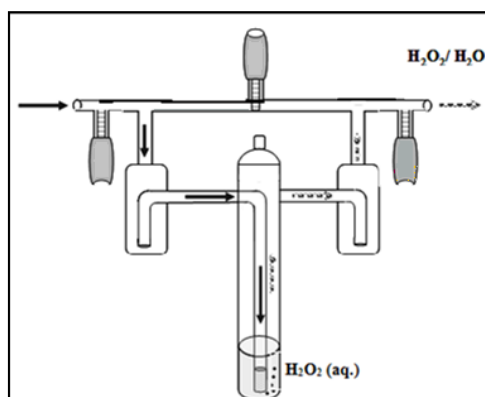


Figure II.4 : Tube barboteur de la solution de H_2O_2

L'acide nitrique utilisé est mélangé à de l'acide sulfurique dans un rapport de 1:2 afin de piéger l'eau qui pourrait être présente dans HNO_3 . Il est ensuite entraîné dans la cellule par un flux d'hélium.

Les composés étudiés ont été dégazés par des cycles répétés de gel-pompage-dégel et dilués dans de l'hélium dans un ballon de verre de 10 L ou un cylindre de 20 L. Les expériences ont été menées en utilisant différents mélanges du composé étudié dans l'He afin d'éviter toute incertitude possible dans la préparation du mélange qui pourrait affecter la détermination de la concentration des composés.

Les précurseurs de radicaux OH (H_2O_2 ou HNO_3), le mélange gazeux du composé étudié et le gaz vecteur (He) ont été introduits verticalement dans la cellule de manière orthogonale à la photolyse et aux faisceaux laser de sonde. Tous les débits sont mesurés à l'aide de régulateurs de débit massique calibrés en mesurant le taux d'augmentation de la pression dans un volume connu. La pression à l'intérieur de la cellule a été mesurée avec un manomètre connecté près de l'entrée de la cellule.

Les radicaux OH sont générés et contrôlés à différents moments de réaction. La photolyse et le laser sonde fonctionnent tous deux à une fréquence de répétition de 10 Hz.

c) Méthodologie et analyse des données

Une fois que tous les paramètres nécessaires à l'expérience cinétique dans les conditions souhaitées (température et pression à l'intérieur de la cellule de réaction, largeur et délai de la fenêtre d'intégration, etc.) ont été optimisés, la procédure expérimentale peut être résumée en trois étapes :

- ❖ Le profil de décroissance de l'intensité de fluorescence induite par laser du radical OH, est enregistré en l'absence de réactif. Seuls le gaz porteur He et le précurseur dilué dans He sont introduits dans le réacteur.
- ❖ En maintenant les conditions de l'étape 1 constantes, un débit de réactif dilué dans He est introduit et le profil de décroissance du radical OH est réenregistré.
- ❖ L'étape 2 est répétée à différentes concentrations du réactif.

La pression à l'intérieur du réacteur est régulée à partir des débits des gaz et le niveau du pompage qui est réglable au moyen de la vanne à pointeau située à la sortie du réacteur. Par conséquent, chaque fois que la concentration du réactif est modifiée, il est nécessaire d'ajuster la capacité de pompage pour maintenir la pression constante pendant l'exécution des trois étapes mentionnées ci-dessus.

Ensuite, on procède à l'analyse mathématique des données cinétiques, à partir de laquelle la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (k') et la constante de vitesse de la réaction du radical OH avec le réactif (k_{OH}) sont déterminées en utilisant un logiciel spécifique, IGOR.

- **Détermination des constantes de vitesse de Pseudo-premier ordre, k'**

La concentration en radicaux OH dans la zone de réaction (intersection du faisceau de photolyse avec le faisceau d'excitation) n'est pas seulement affectée par la réaction avec le composé étudié (R2), mais varie également par réaction avec le précurseur des radicaux OH (R3) et par diffusion en dehors de la zone de détection (R4). En outre, il faut tenir compte du fait que la pureté des réactifs n'est pas toujours de 100 %, de sorte qu'en les introduisant dans le réacteur, on introduit également une certaine quantité d'impuretés. Cependant, comme ils sont présents en très faible concentration, nous supposons que leur contribution à la perte de radicaux OH est négligeable par rapport à la contribution de la réaction avec les réactifs. Ainsi, le mécanisme de réactions proposé est le suivant :



L'équation de vitesse selon ce schéma réactionnel est exprimée par :

$$v_{\text{OH}} = - \frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{\text{OH}}[\text{OH}][\text{réactif}] + k_{\text{prec}}[\text{OH}][\text{Précurseur}] + k_{\text{diff}}[\text{OH}] \quad \text{Equation1}$$

Cette expression se compose d'un terme dépendant de la concentration de réactif ($k_{\text{OH}}[\text{OH}][\text{réactif}]$) et de deux termes indépendants de celle-ci ($k_{\text{prec}}[\text{OH}][\text{Précurseur}]$ et $k_{\text{diff}}[\text{OH}]$). En regroupant les termes indépendants de [réactif], on obtient :

$$v_{\text{OH}} = - \frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{\text{OH}}[\text{OH}][\text{réactif}] + k_0[\text{OH}] \quad \text{Equation2}$$

où $k_0(\text{s}^{-1})$ est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre en l'absence de réactif :

$$k_0 = k_{\text{prec}}[\text{Précurseur}] + k_{\text{diff}} \quad \text{Equation3}$$

En travaillant dans des conditions de pseudo premier-ordre par rapport à la concentration initiale du radical OH, $[\text{OH}]_0$, les concentrations du réactif et les précurseurs des radicaux OH sont suffisamment élevées pour être considérées comme constantes au cours de la réaction ($[\text{OH}]_0 \ll [\text{Réactif}]$ et $[\text{Précurseur}]$). Dans ces conditions, l'équation (E2) se simplifie en :

$$v_{\text{OH}} = - \frac{d[\text{OH}]}{dt} = k' [\text{OH}]$$

où $k'(\text{s}^{-1})$ est définie comme la constante de vitesse de pseudo-premier ordre :

$$k' = k_{\text{OH}}[\text{réactif}] + k_0$$

Une autre façon d'exprimer l'équation ci-dessus est :

$$k' - k_0 = k_{\text{OH}}[\text{réactif}]$$

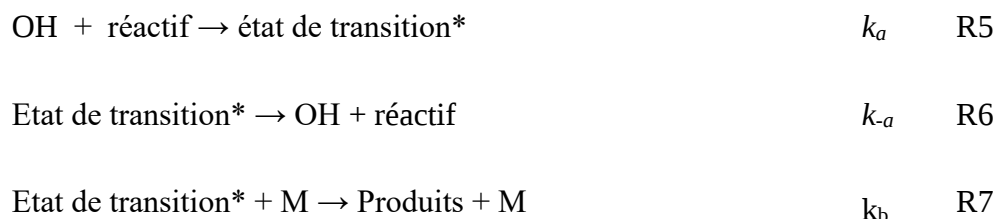
En séparant les variables dans l'équation et en intégrant sur un intervalle de temps fini (entre $t = 0$ et $t = t$), on obtient la dépendance de la concentration du radical OH par rapport au temps :

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 e^{-k't}$$

- **Détermination de la constante de vitesse, k_{OH}**

Une fois k' obtenue pour chaque concentration de réactif, $[\text{réactif}]$, à température et pression totale constantes, la constante de vitesse, k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) est déterminée à partir de la pente de la droite obtenue en représentant $k'-k_0$ en fonction de $[\text{réactif}]$ ou k' en fonction de $[\text{réactif}]$, cette dernière forme étant celle utilisée dans ce travail. Comme la température et la pression varient avec l'altitude dans l'atmosphère, et afin d'étudier la dépendance du k_{OH} dans la gamme atmosphérique d'intérêt, cette procédure a été répétée à différentes températures et pressions totales à l'intérieur du réacteur.

Le comportement de k_{OH} en fonction de la température et de la pression dépend, dans une large mesure, du type d'attaque effectué par le radical OH sur les réactifs. En principe, le radical OH peut directement arracher un atome H ou s'ajouter à la double liaison. Dans ce dernier cas, un état de transition énergétiquement instable est formé (R5), qui peut soit se dissocier pour reformer les réactifs (R6), soit être stabilisé par collision avec un troisième corps M (He) et conduire à la formation de produits (R7).



- **Détermination de la concentration de réactif**

La mesure de la concentration du réactif, dans les conditions de pression et de température à l'intérieur du réacteur, a été effectuée par Spectroscopie IRTF "en ligne".

La spectroscopie IRTF mesure la lumière infrarouge qui est absorbée par une substance, cette absorption excite des vibrations et des rotations moléculaires (théorie des vibrations), dont les fréquences sont les mêmes que celles du domaine IR du spectre électromagnétique. L'IR ne peut être absorbé par une molécule que si le moment dipolaire du groupe spécifique d'atomes change pendant la vibration. Plus la modification du moment dipolaire est importante, plus la bande d'absorption IR correspondante sera forte. [41]

Le rayonnement infrarouge traverse un échantillon, qui peut absorber une partie du rayonnement, produisant un spectre qui représente l'absorption et la transmission moléculaires de l'échantillon. Une analyse d'échantillon donnée aura une empreinte IR spécifique avec des pics d'absorption qui correspondent aux fréquences de vibrations entre les liaisons des atomes constituant le composé. La méthode d'analyse peut ainsi identifier qualitativement différentes espèces à partir du spectre d'absorption IR, en exploitant la loi de Beer-Lambert :

$$T = I/I_0 = e^{-\epsilon bc}$$

$$A = -\ln(T) = -\ln(I/I_0)$$

$$A = \epsilon bc$$

où T est la transmittance, I_0 et I sont les intensités lumineuses de la source avant et après son passage dans l'atmosphère, respectivement, ϵ est le coefficient d'extinction molaire ou coefficient d'absorption molaire et indique la force avec laquelle une espèce chimique absorbe la lumière à une longueur d'onde donnée, b est l'épaisseur du milieu à travers lequel la lumière passe, c'est la concentration molaire de l'espèce chimique, et A est l'absorbance qui est la quantité relative de lumière absorbée par un échantillon.

Ce système IRTF a été couplé à la PLP-FIL pour déterminer la concentration initiale des composés étudiés dans les expériences cinétiques avec les radicaux OH. Les spectres IR des mélanges gazeux utilisés ont été enregistrés. Une fois les spectres IR obtenus, la concentration de chaque réactif dans la cellule d'absorption, $[R]_{IR}$, a été déterminée par la méthode d'intégration de spectre.

2. La chambre de simulation atmosphérique(CSA)

Dans notre étude, la chambre de simulation atmosphérique a été utilisée pour la détermination des constantes de vitesse des réactions étudiées par la méthode relative en utilisant des composés de référence avec des constantes de vitesse de réactions bien connues et du même ordre de grandeur que celles à déterminer. Cette technique a été décrite lors de précédents travaux de thèse [40].

a) Dispositif expérimental

Le système expérimental utilisé est décrit dans le schéma de la figure II.5. La chambre est construite en Téflon et est d'un volume de 7300 litres (2,2 m de hauteur ; 1,5 m de largeur ; 2,2 m de profondeur). Dans la partie supérieure, elle comporte quatre ouvertures qui permettent l'entrée des gaz réactifs et du gaz porteur (air purifié). L'un d'eux est utilisé pour introduire les réactifs comme indiqué ci-dessous. Un autre est utilisé pour introduire directement dans la chambre le débit d'air purifié de 5 L min^{-1} , sans passer par le cylindre de 0,9 litre. Ce débit compense les fuites et les débits extraits de la chambre par les différents équipements, afin de maintenir une pression constante à l'intérieur de la chambre pendant les expériences. Les deux dernières ouvertures sont utilisées pour nettoyer la chambre une fois les expériences terminées. Pour ce faire, on introduit un débit d'air de 100 L min^{-1} à travers un contrôleur de débit de 200 L min^{-1} , et on évacue les espèces à l'intérieur en ouvrant deux vannes. Il y a également une autre ouverture avec un manomètre différentiel (0-10 Torr) installé pour mesurer la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la chambre.

Deux ventilateurs sont installés à l'intérieur de la chambre pour homogénéiser le mélange de substances (gaz et particules). En outre, la chambre est équipée de capteurs de température et d'humidité relative, d'un spectromètre IRTF (Nicolet 5700 Magna). D'autre part, comme on peut le voir sur la figure II.5, le spectromètre IRTF est associé à un système de miroirs de type White à l'intérieur de la chambre. Il n'est donc pas nécessaire d'extraire le gaz de l'intérieur, c'est une mesure *in situ*. Cet équipement enregistre un spectre IR toutes les 4-5 minutes, avec un trajet optique de 146 m.

Pour identifier la perte par dilution à l'intérieur de la chambre, SF_6 (hexafluorure de soufre) a été introduite dans la chambre. La disparition de SF_6 suit une loi exponentielle simple :

$$\ln ([\text{SF}_6]_0 / [\text{SF}_6]_t) = k_{\text{SF}_6} \times t$$

k_{SF_6} étant la constante de vitesse de premier ordre de la disparition de SF_6 comprise entre $(1,2-1,5) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Enfin, la chambre est isolée de la lumière ambiante afin d'éviter les processus photochimiques indésirables. La figure II.6 montre une photographie de l'extérieur de la chambre de simulation atmosphérique utilisée.

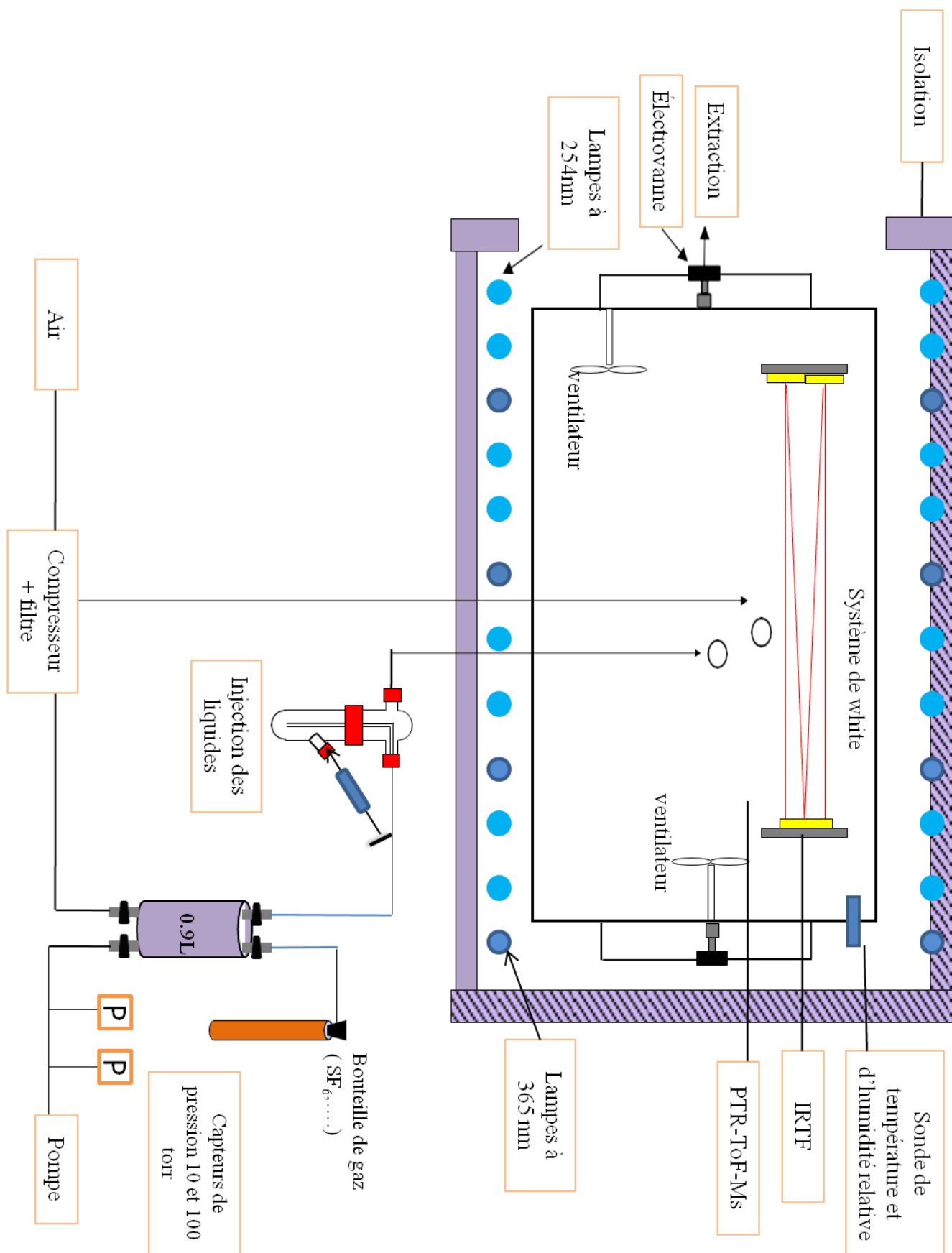


Figure II.5 : Dispositif expérimental de la Chambre de Simulation Atmosphérique de 7300 L



Figure II.6 : Photos de l'extérieur de la chambre de simulation atmosphérique de 7300 L

b) Productions des radicaux OH

Dans cette technique le radical hydroxyle OH peut être obtenu à partir de la photolyse de plusieurs précurseurs :

- H_2O_2 à 254 nm $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}$
- HONO à 365 nm $\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{HO} + \text{NO}$
- CH_3ONO en présence d'un excès de NO à 365 nm

Le nitrite de méthyle CH_3ONO a été utilisé comme précurseur des radicaux OH lors de cette thèse. Il a été synthétisé par l'addition en goutte à goutte de 50% de H_2SO_4 dans une solution saturée de NaNO_2 dans du méthanol maintenu à 0°C et agitée en continu, puis piégée dans un piège à la température de l'azote liquide.

c) Instruments de mesure

- **Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF**

Le spectromètre IRTF (Nicolet 5700 Magna) qui a été utilisé est équipé d'un détecteur qui est maintenu refroidi à l'azote liquide. Il fonctionne en enregistrant simultanément toutes les fréquences du spectre infrarouge par le détecteur. Cela est possible si la lumière polychromatique provenant de la source de lumière infrarouge, avec la même intensité et la même bande de fréquence, est transformée à tout moment par un interféromètre en un interférogramme, en divisant le faisceau incident en deux faisceaux qui se déplacent sur des trajectoires différentes et se recombinent ensuite dans le détecteur, ce qui donne un rayonnement modulé.

Le rayonnement modulé traverse l'échantillon et est absorbé sélectivement, en fonction des vibrations d'excitation de l'échantillon. Le détecteur enregistre alors la lumière émergente arrivant sous forme d'interférogramme, transformant les signaux optiques en signaux électriques, et les enregistre dans un ordinateur. Ce dernier convertit les informations de fréquence contenues dans l'interférogramme à l'aide d'une opération mathématique, "la transformée de Fourier", en les transformant en fréquences isolées, produisant ainsi le spectre de bande.

Les concentrations des composés étudiés ont été déterminées à partir des spectres IR enregistrés en utilisant un spectre de référence de concentration connue, et en suivant la même procédure que celle décrite à la section précédente.

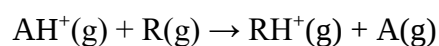
- **Spectrométrie de masse à temps de vol et à transfert de protons (PTR-ToF-MS)**

La spectrométrie de masse PTR-ToF-MS repose sur l'ionisation chimique de composés présents à l'état de traces dans des échantillons gazeux, suivie de leur analyse par spectrométrie de masse (Figure II.7). Elle a été largement utilisée pour mieux comprendre les émissions, les distributions et la chimie atmosphérique des COV. Ce système permet de détecter des composés organiques volatils à très faibles concentrations [42]. Dans ce travail, elle a été utilisée pour l'étude des produits des réactions des radicaux OH avec les composés étudiés, l'oxyde de cyclohexène et le 1,2-époxybutane.



Figure II.7: Spectromètre de masse à temps de vol et à transfert de protons(IONICON) utilisé dans ce travail.

Ce système de détection utilise une source d'ions positifs, dans ce cas un donneur de protons (AH^+). Une fois que le proton est généré, il est transféré au composé organique gazeux (R), défini par la réaction suivante :



Le générateur d'ions dans le spectromètre utilisé consiste en une cathode à décharge creuse qui ionise la vapeur d'eau, obtenant ainsi l'ion hydronium (H_3O^+). Ces ions sont injectés dans le tube de déplacement où ils se combinent avec le composé organique étudié et la réaction de transfert de protons se produit.

d) Méthodologie et analyse des données

La procédure expérimentale utilisée pour étudier la réaction des COVs avec les radicaux OH, peut être résumée dans les étapes suivantes :

1. Démarrage de tous les équipements (PTR-ToF-MS, IRTF). En revanche, le détecteur de l'IRTF doit être continuellement refroidi avec de l'azote liquide pour pouvoir fonctionner, cette étape a donc dû être réalisée avant chaque expérience.
2. Introduction de volumes connus des réactifs à l'intérieur de la chambre soit par injection directe à travers un barboteur pour les liquides, ou par un cylindre de 0.9L muni de deux capteurs de pression (0-10 et 0-100 Torr) pour les réactifs à l'état gazeux.
3. Initiation de la réaction en allumant les lampes UV-Vis de 254 nm ou 365 nm, selon le précurseur du radical OH utilisé.
4. Arrêt de la réaction en éteignant les lampes UV-Vis.
5. Arrêt du spectromètre IRTF et purge de la chambre pendant une période minimale de 12 heures. Cette dernière étape est réalisée en introduisant un débit d'air purifié de 100 L min⁻¹.

Une fois la procédure expérimentale terminée, on procède à l'analyse des données recueillies par le PTR-ToF-MS et le spectromètre IRTF. Les spectres IR enregistrés permettent de suivre l'évolution temporelle des concentrations des composés étudiés et des précurseurs pendant la réaction. Ils fournissent également des informations sur les produits en phase gazeuse qui ont été générés. Les données ont été analysées à l'aide des logiciels PTR-ToF-MS Viewer et OMNIC pour le IRTF.

3. Réacteur à écoulement et à décharge couplé à la spectrométrie de (RE-SM)

a) Appareillage

En complément des études réalisées par PLP-FIL, des mesures des constantes de vitesse des radicaux OH avec les composés d'intérêt ont été déterminées en utilisant un réacteur à écoulement rapide et à décharge combiné à un spectromètre de masse à faisceau moléculaire modulé. Les méthodes relative et absolue ont été utilisées.

Le réacteur à écoulement et à décharge couplé à un spectromètre de masse quadripolaire à ionisation par impact électronique à échantillonnage par faisceau moléculaire, utilisé pour cette étude, a déjà été décrit dans plusieurs études au laboratoire [38][43].

Ce système est constitué de deux parties : la première est la partie « chimique » où les réactions ont lieu dans les différents réacteurs à écoulement. La seconde partie est la partie « détection » par spectromètre de masse.

Les mesures ont été effectuées à l'aide de deux réacteurs à écoulement et à décharge, sur une plage de pression de 2-9 Torr (He).

Le réacteur à écoulement à **basse température** est en Pyrex d'une longueur de 45 cm et de diamètre interne 2,4 cm ; il possède plusieurs tubes mobiles en Pyrex de longueur variables. Les réactifs sont introduits à travers des entrées latérales dans chacun des tubes, le temps de contact entre les différents composés introduits peut être varié à l'aide de ces tubes mobiles. Ce réacteur possède quatre ouvertures, une de ces entrées (entrée 1) est équipée d'une décharge micro-ondes à 2450 MHz, qui permet la formation des radicaux. La plage de température varie entre 240-340 K, et est maintenue par une circulation d'eau (278-340K) ou d'éthanol (240-310K) (Figure II.8). Pour minimiser la perte d'OH sur les parois, la surface interne du réacteur, ainsi que l'injecteur mobile, ont été recouverts de cire d'halocarbure.

Le réacteur à écoulement à **haute température** a été utilisé sur la plage de température 360-950 K. Tous les tubes sont en Quartz (mêmes longueur et diamètre (45 cm de longueur, 2,5 cm de diamètre intérieur) que les tubes en Pyrex), avec un système de refroidissement à eau aux extrémités. Ce réacteur qui comprend 5 ouvertures, est enroulé d'une résistance pour atteindre la température voulue. De la même façon, ce réacteur contient plusieurs tubes mobiles en Quartz de longueurs variables pour permettre la variation du temps de contact entre les différents réactifs (Figure II.9).

Les réactifs sont introduits dans le réacteur puis s'écoulent grâce à l'action continue d'une pompe à vide. Le temps de séjour des espèces dans le réacteur peut varier dans la plage de 1 à 50 ms. Les faibles concentrations de réactifs et de produits ainsi que le temps de contact court excluent généralement la contribution d'une chimie secondaire.

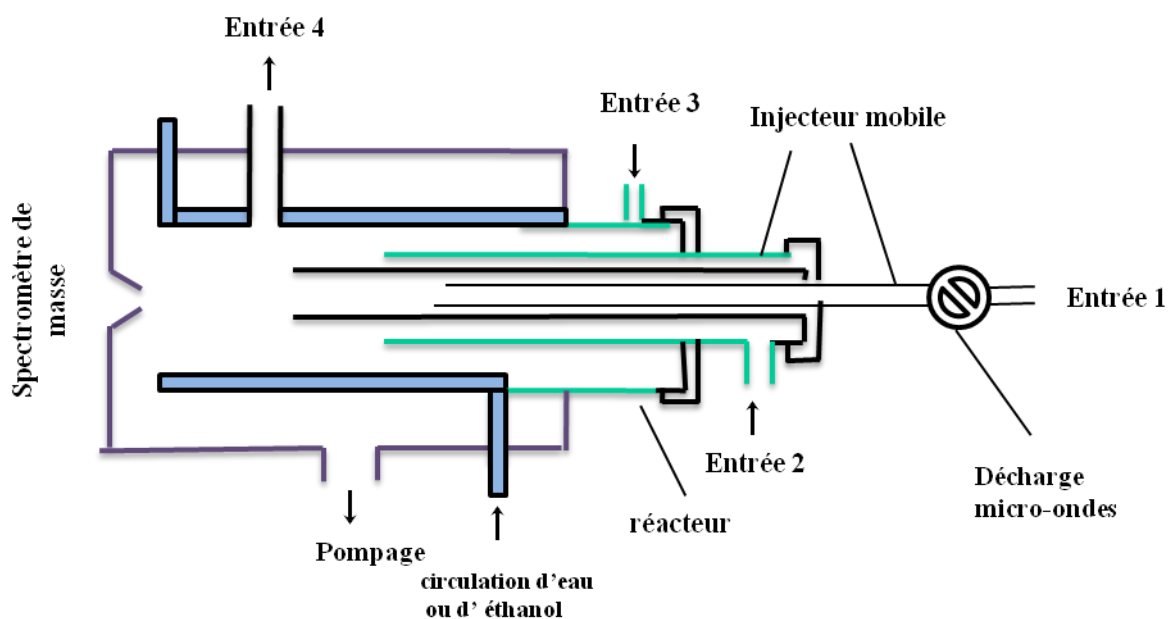


Figure II.8 : Réacteur à écoulement utilisé pour les basses températures (220 à 363 K).

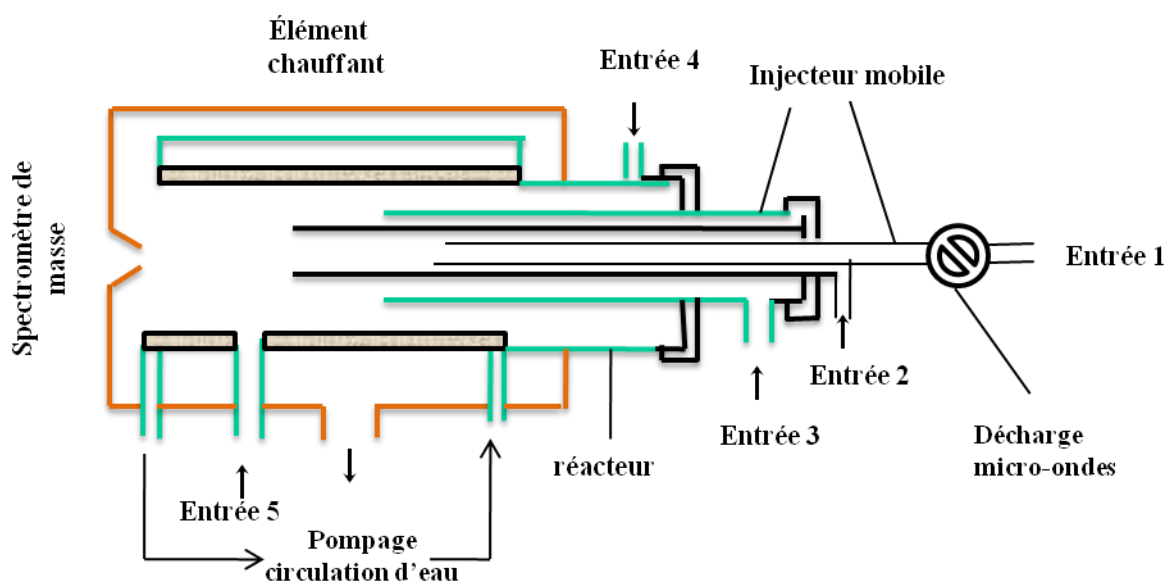


Figure II.9 : Réacteur à écoulement utilisé pour les hautes températures (298 à 1000 K).

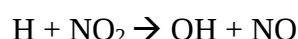
Un spectromètre de masse de type (QMA 400) a été utilisé pour la détection des signaux avec un cône de prélèvement percé au centre (diamètre d'environ 250 μm). Une partie de l'écoulement du réacteur est ainsi entraîné vers une première chambre de pompage, à l'aide d'une pompe à diffusion d'un débit de 2000 L s^{-1} .

Le faisceau moléculaire ainsi prélevé est modulé par un disque ajouré à deux dents, dont un moteur sous vide assure la rotation. Le signal provenant du gaz résiduel présent dans la chambre s'affranchit par soustraction de la modulation du faisceau. Un écorceur qui est un second cône de diamètre de 2 mm, situé à 4cm du premier cône, permet de délimiter le faisceau moléculaire, afin qu'il traverse, dans la seconde chambre, la source d'ions sans collision avec les parois ; cette chambre contient aussi l'analyseur de masse. Une pompe turbo-moléculaire d'un débit de 560 L s^{-1} assure un pompage secondaire en étant reliée à une pompe primaire à palette d'un débit de $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

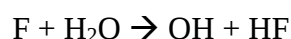
b) Productions des radicaux OH

Lors de cette étude, les radicaux ont été produits, soit par une simple dissociation des molécules gazeuses (dissociation de H_2 pour générer H, et des halogènes X ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}$) par le gaz X_2 correspondant) dans la décharge micro-onde ou par une dissociation des molécules suivie d'une réaction.

Les radicaux hydroxyles peuvent être produits selon deux méthodes. Soit par la réaction des atomes d'hydrogène atomique H qui provient de la dissociation de H_2 après son passage dans la décharge micro-ondes avec le dioxyde d'azote NO_2 qui est en excès par rapport à H, ou par la réaction des atomes de fluor (F) qui provient de la dissociation de F_2 en passant à travers la décharge micro-ondes qui réagit avec H_2O .



Avec $k = 4,0 \times 10^{-11} \exp(-340/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [44]



Avec $k = 1,4 \times 10^{-11} \exp[(0 \pm 200)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [44]

✓ Mesures des constantes de vitesse par la méthode absolue

Le réacteur est alimenté avec H_2 et des concentrations en excès de NO_2 , et Br_2 introduites à la fin du réacteur pour le piégeage des espèces réactives. Pour une production stable de radicaux OH, la température de la décharge doit être préalablement stabilisée (environ 15 min). Ensuite, la vitesse de disparition du radical OH en l'absence du 1,2-époxybutane, k_0 , est mesurée pour déterminer la contribution de la perte sur les parois du réacteur. Cette procédure

est répétée avant l'introduction du réactif organique et après la fin de l'expérience cinétique. L'injecteur coulissant a été placé dans trois à cinq positions différentes dans les limites de la longueur de la zone réactionnelle. De cette manière, la distance de réaction au sein du réacteur est modifiée, et par conséquent le temps de réaction.

Ensuite, une quantité du composé étudié en excès est introduite et le profil temporel de l'espèce réactive est enregistré fournissant la constante de vitesse pseudo-premier ordre, k' ($[X]_t = [X]_0 \exp(-k't)$ où $k' = k_{\text{réactif}} + k'_0$). Cette procédure est répétée pour plusieurs concentrations du 1,2-époxybutane, (au moins 6). La pente de la droite du k' en fonction de la concentration de 1,2-époxybutane permet déduire la constante de vitesse de la réaction $k_{1,2\text{époxybutane}}$ (en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$). De plus, il faut noter que toutes les valeurs mesurées de k' ont été corrigées pour prendre en compte les diffusions axiale et radiale de OH [45]. Par ailleurs, une série de tests a également été réalisé pour vérifier que les réactions de l'atome de Br ne pouvaient pas affecter la concentration de HOBr par ses réactions de formation ou de consommation, et qu'elles n'avaient donc aucun impact sur les cinétiques observées.

✓ Mesures des constantes de vitesse par méthode relative

Dans le cas des mesures des constantes de vitesse par méthode relative, le composé étudié et le composé de référence sont introduits dans le réacteur (entrées 1 et 2) et leurs concentrations en régime permanent sont suivies par le spectromètre de masse. Ensuite, la décharge est allumée pour obtenir la première concentration de l'espèce réactive et la diminution des concentrations des réactifs et des composés de référence est détectée par le spectromètre de masse. Ensuite, on fait varier la concentration des radicaux/atomes pour obtenir une consommation plus ou moins élevée des composés organiques. Dans chaque expérience, au moins six concentrations différentes de radicaux OH sont utilisées en régulant le débit de leurs molécules précurseur.

À la fin, des tests sont menés pour examiner une éventuelle contribution secondaire aux pics des masses retenues pour l'analyse. Au départ, les spectres de masse du réactif et celui du composé de référence sont enregistrés séparément. Ensuite, si toutes ces conditions sont remplies, l'expérience cinétique pour la détermination de la constante de vitesse est réalisée.

c) Analyse

Pour obtenir des données cinétiques précises ainsi que pour déterminer les conditions dans lesquelles l'expérience est menée, il est nécessaire de mesurer avec précision les concentrations des espèces impliquées. La concentration des composés, en molécule cm^{-3} , introduits à partir des ballons dans le réacteur est calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$[X] = \alpha \frac{dn/dt}{Qt}$$

où,

α : facteur de dilution du composé dans le mélange dans le ballon.

dn/dt : débit moléculaire du mélange

Q_t : débit total des gaz

Les composés étant considérés comme des gaz idéaux, l'étalonnage et la mesure du débit moléculaire des mélanges dans le ballon ont été réalisés par la chute de la pression du ballon pendant une période déterminée à l'aide d'un chronomètre et d'un manomètre :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{NA \times V}{RT} \times \frac{dP}{dt}$$

NA : constante d'Avogadro $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

V : volume de ballon, 10,28 - 10,53 L

R : constante $0,082 \text{ cm}^3\text{L atm K}^{-1}$

T : température de ballon, en K

dP/dt : chute de pression dans le ballon, en atm s^{-1}

Cette méthode a été utilisée pour l'étalonnage de Br_2 , NO_2 , les composés de référence et le composé étudié qui avaient une pression de vapeur suffisante pour préparer un mélange. D'autre part, l'étalonnage absolu du spectromètre de masse pour les composés étudiés ayant une faible pression de vapeur, a également été réalisé en injectant des quantités connues de liquide à l'intérieur du tube d'écoulement avec enregistrement simultané de l'intensité de leur pic de masse. L'aire intégrée des signaux de spectrométrie de masse correspondant à un nombre total connu de molécules injectées dans le réacteur a permis de déterminer le facteur

de calibration. Des résultats similaires (à 10% près) ont été obtenus lorsque chaque composé a été introduit dans le réacteur à partir d'un mélange connu avec He. Les conversions chimiques de OH en HOBr ont été utilisées pour mesurer les concentrations absolues de ces espèces, en considérant que $[OH] = [HOBr] = \Delta[Br_2]$. Ainsi, [OH] a été déterminée à partir de la fraction consommée de $[Br_2]$. À leur tour, les concentrations absolues de Br_2 ont été mesurées à partir des débits de mélanges Br_2/He connus, comme nous l'avons vu précédemment.

II.3 La dépendance en température des constantes de vitesse des réactions en phase gazeuse

La connaissance de la dépendance des constantes de vitesse par rapport à la température et à la pression est très importante pour la compréhension des processus chimiques en phase gazeuse. La description théorique de ces corrélations a fait l'objet de recherches intensives [43,46]. Différentes théories ont été développées et améliorées, ce qui a permis d'acquérir une compréhension détaillée du contexte théorique de la cinétique des réactions.

Les constantes de vitesse de réaction pour les mécanismes d'abstraction, d'addition et d'association peuvent dépendre de la température. La voie d'abstraction passe souvent par un état de transition supérieur à l'énergie des réactifs. Il en résulte une constante de vitesse de réaction qui augmente avec la température, selon l'équation d'Arrhenius. Pour les mécanismes d'addition, souvent la constante de vitesse de réaction diminue avec l'augmentation de la température en raison de la formation et de la décomposition d'un complexe activé sans barrière au niveau du canal d'entrée.

Arrhenius a trouvé pour la première fois que la dépendance en température de la constante de vitesse $k(T)$ obéit à la loi suivante, qui est aujourd'hui appelée l'équation d'Arrhenius [1]:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Ici, R est la constante universelle des gaz et T la température. Le paramètre A est appelé facteur pré-exponentiel et E_a , énergie d'activation. Arrhenius a supposé que ces paramètres étaient indépendants de la température.

L'équation d'Arrhenius peut être interprétée en considérant une simple étape élémentaire. Ici, une réaction a lieu lorsque les deux molécules réactives entrent en collision et contiennent suffisamment d'énergie pour surmonter la barrière de réaction. Dans l'équation d'Arrhenius, le facteur pré-exponentiel peut donc être interprété comme un paramètre de

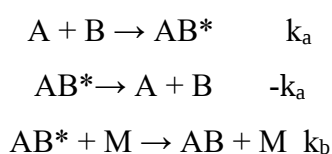
collision, qui est proportionnel à la fréquence de collision. Le terme exponentiel reflète la probabilité que l'énergie d'une collision soit suffisamment élevée pour entraîner une réaction.

Cependant, de nombreux exemples ont été trouvés qui s'écartent du comportement simple d'Arrhenius. Une linéarité entre les valeurs tracées peut être observée pour le comportement d'Arrhenius simple. Dans le cas d'une déviation, un comportement courbe ou, dans certains cas particuliers, des corrélations encore plus complexes peuvent être observées. Souvent, la dépendance de la température dans de tels cas de déviation peut être décrite avec l'équation d'Arrhenius modifiée [47] :

$$k(T) = A \exp(-B/T) (T/300)^n$$

Ici, le terme $(T/300)^n$, est ajouté pour tenir compte de la courbure, où "n" est un paramètre supplémentaire ajusté pour s'adapter aux données, tout comme "A" et "B". Nous utilisons le paramètre $(T/300)^n$ plutôt que la plus simple T^n parce qu'elle permet à "n" d'être sans dimension et aux unités de A d'être indépendantes de n, et d'une magnitude comparable au paramètre A dans l'expression standard. Néanmoins, ces paramètres sont arbitraires et bien que n, A et B n'ont pas de signification physique ou chimique, cette représentation permet d'ajuster les données cinétiques de la plupart des composés sur des gammes de température avec un seul paramètre supplémentaire.

La dépendance de la température des réactions de formation de complexes est principalement régie par les hauteurs de barrière des différentes étapes de la réaction.



Si la première étape d'association k_a est supposée être sans barrière, sa constante de vitesse est à peu près indépendant de la température. Les réactions, inverse k_a et directe k_b , du complexe pré-réactif AB présentent toutes deux une barrière de réaction et donc une dépendance positive de la température de leurs constantes de vitesse. L'importance de cette dépendance à la température est en corrélation avec la hauteur de la barrière. Plus la barrière énergétique est élevée, plus l'augmentation de la constante de vitesse avec la température est importante.

Le tableau II.1 résume les techniques, les méthodes et la gamme de températures utilisées pour chaque réaction.

Tableau II.1: Techniques, méthodes et plages de température utilisées pour l'étude des réactions de OH avec les composés étudiés.

Composés	Formule	Abréviation	Pureté(%)	Technique	Méthode	Température(K)
1,2 époxy-butane	C ₄ H ₈ O	EPB	98	PLP-FIL	Absolue	≈ 220-373
				CSA	Relative	298
				RE-SM	Absolue,	298-720
					Relative	240-810
Oxyde de cyclohexène	C ₆ H ₁₀ O	EPCHX	96	PLP-FIL	Absolue	≈ 220-373
				CSA	Relative	298
Dioxyde de soufre	SO ₂	SO ₂	96	PLP-FIL	Absolue	≈ 220-373
				CSA	Relative	298
Hydrofloro-oléfine	HFO	HFO	98	PLP-FIL	Absolue	≈ 220-373

Chapitre III : Etude de la cinétique de la réaction du radical OH avec des époxydes

Introduction

Les radicaux hydroxyles jouent un rôle prépondérant dans l'oxydation des composés organiques volatils oxygénés dans l'atmosphère.[1] Les éthers, quant à eux, représentent une partie importante des composés organiques oxygénés du fait de leur large utilisation comme solvants mais aussi comme intermédiaires dans l'industrie chimique et comme additifs aux hydrocarbures.

Les époxydes sont considérés comme des éthers cycliques,[48]émis dans l'atmosphère par plusieurs étapes d'oxydation. Ils jouent un rôle intermédiaire dans l'atmosphère. Les produits issus de leur dégradation dans l'atmosphère ont une volatilité considérablement réduite par rapport au produit de départ, et ils contribuent ainsi de manière significative à la production d'aérosols organiques secondaires (AOS).

A ce jour, plusieurs mécanismes chimiques conduisant à la formation des époxydes dans l'atmosphère ont été identifiés. Parmi ces réactions, on peut citer les réactions d'association avec des oxydants comme $O(^3P) + \text{alcènes}$, [22] $NO_3 + \text{alcènes}$, [23] $O_3 + \text{dialcènes conjugués}$. [24,25] Les processus unimoléculaires, tels que les réactions de fermeture de cycle qui se produisent pour les radicaux hydroperoxyalkyles, [27,28] et les hydroperoxydes insaturés, sont aussi potentiellement importants. [29] Ces époxydes sont des intermédiaires d'un des COV le plus émis dans l'atmosphère (isoprène), et sont impliqués dans la formation de produits d'oxydation clés de l'isoprène en phase gazeuse.

Il existe plusieurs émissions primaires d'époxydes liées à la production industrielle. Les réactions d'alcoxylation pour la synthèse des polymères, [30] ainsi que des émissions naturelles telles que les parfums floraux et autres produits sémio-chimiques [31] en sont des exemples.

Une fois émis dans l'atmosphère, les époxydes sont impliqués dans différents processus réactionnels. Parmi ceux-ci, on peut citer les processus d'ouverture de cycle catalysés par les acides, qui conduisent à des espèces polyols hautement fonctionnalisés. Ces produits ont une volatilité considérablement réduite par rapport aux époxydes de départ. Ces composés à faible volatilité sont susceptibles de contribuer de manière significative à la production d'aérosols organiques secondaires. [32] Cependant, ces processus multiphasiques entrent en compétition avec les réactions d'oxydation en phase gazeuse dans l'atmosphère, dont la plus importante devrait être la réaction avec le radical OH. L'examen des données de

la littérature,[47]indique que seules les réactivités de deux époxydes ont fait l'objet d'études en fonction de la température : l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de 1,2-propylène.[49,50]

La compréhension des processus chimiques impliqués dans la dégradation atmosphérique des époxydes nécessite une bonne caractérisation de la cinétique chimique régissant leur réactivité. Nous avons ainsi étudié la réaction du radical OH avec 1,2-époxy-butane (EPB) dans une large gamme de température dans une première partie, ainsi que l'oxyde de cyclohexène à différentes températures. Les données obtenues peuvent être utilisées dans les domaines de la chimie atmosphérique et la chimie de la combustion.

Ce chapitre est divisé en deux parties, une partie dédiée aux mesures de la constante de vitesse de la réaction des radicaux hydroxyles avec le 1,2 époxy-butane, et une seconde partie consacrée aux mesures de la constante de vitesse de OH avec l'oxyde de cyclohexène en phase gazeuse. Ces constantes de vitesses ont été mesurées en utilisant des méthodes complémentaires de cinétiques absolue et relative.

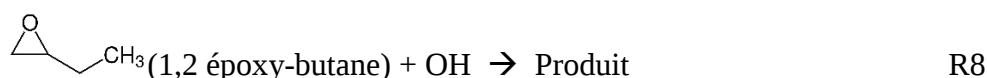
Les expériences ont été menées à l'aide :

- a) d'une technique de photolyse laser pulsée-fluorescence induite par laser (PLP-FIL),
- b) d'une chambre de simulation atmosphérique de 7300L, et
- c) d'un réacteur à écoulement et à décharge couplé à un spectromètre de masse.

Partie III.1 : Réaction du 1,2 époxy-butane avec le radical OH entre 220 et 950 K

1. Conditions expérimentales

Pour mesurer la constante de vitesse du 1,2 époxy-butane (R8) avec le radical OH en fonction de la température, les trois techniques (en utilisant les méthodes relative et absolue), décrites dans le chapitre précédent (chapitre II), ont été employées.



a) Photolyse laser pulsé couplée à la fluorescence induite par laser (PLP-FIL)

Comme expliqué dans le Chapitre II, cette technique consiste à générer le radical OH par photolyse laser pulsée d'une molécule précurseur et à suivre l'évolution temporelle de sa concentration (en absence ou en présence de réactif) par fluorescence induite par laser.

Les mesures ont été effectuées dans la gamme de température 220-373 K et avec comme gaz vecteur, l'hélium(He) (Alphagaz, 99,99%) à une pression de ~100 Torr. La pureté du 1,2-époxy-butane (EPB) était supérieure à 97% par (Sigma Aldrich). Néanmoins, avant son utilisation, l'EPB a été purifié de manière supplémentaire par un cycle répété de congélation-pompage-décongélation pour éliminer la fraction la plus légère des impuretés. Par la suite, un mélange EPB/He connu a été préparé dans un cylindre de 20 L.

Les mesures cinétiques ont été réalisées dans des conditions de pseudo-premier ordre, où $[\text{EPB}] \gg [\text{OH}]$. Les radicaux OH ont été produits par photolyse de H_2O_2 ou HNO_3 via les réactions 9 ou 10 en utilisant un laser excimer (KrF) à 248 nm opéré à 10 Hz.



Les radicaux OH ont été détectés après l'excitation d'une impulsion de 282 nm d'un laser de sonde, un laser à colorant pompé par un laser Nd : YAG à fréquence doublée. La fluorescence résultante a été détectée à l'aide d'un tube photomultiplicateur équipé d'un filtre passe-bande de 308 nm. Le signal du photomultiplicateur a été collecté à l'aide d'un

intégrateur boxcar et enregistré sur une carte d'acquisition de données. Les profils temporels du signal OH intégré ont été collectés en modifiant le délai entre les lasers de photolyse et de sonde, qui définit le temps de réaction. Dans des conditions de pseudo premier-ordre ils suivent la relation suivante :

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 e^{-k't}$$

$$\text{ou } k' = k_{\text{EPB}} [\text{EPB}] + k'_0$$

$$\text{Et } k'_0 = k_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] + k_d \text{ ou } k'_0 = k_{\text{HNO}_3} [\text{HNO}_3] + k_d$$

où k'_0 est la constante de vitesse mesurée en l'absence du 1,2 époxy-butane, k' et k_d représentent la décroissance de pseudo-premier ordre de la constante de vitesse du radical OH en présence ou en l'absence d'EPB, respectivement, et $k_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{HNO}_3}$, les constantes de vitesse de la réaction de OH avec H_2O_2 ou HNO_3 . [51,52]

$$k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,76 \times 10^{-12} \exp [-(110)/T] \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{HNO}_3} = 2,4 \times 10^{-14} \exp (460/T) \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Les valeurs de k_d , comprises entre 30 et 150 s^{-1} , étaient le résultat de la réaction du radical OH avec son précurseur (H_2O_2 ou HNO_3) et de sa diffusion hors du volume réactionnel. Ensuite, on a tracé k' en fonction de la concentration de l'EPB et obtenu la constante de vitesse de la réaction OH+EPB, k . Cette procédure a été répétée à chaque température pour l'ensemble des données.

Afin de réduire les incertitudes systématiques, les concentrations de 1,2 époxy-butane ont été quantifiées au cours des expériences à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IR-TF multi-passage avec une longueur de trajet de 1000 cm couplé à la cellule du milieu réactionnel. Les mesures ont été conduites en utilisant la bande IR entre (2820- 3075 cm^{-1}) cm^{-1} . L'intensité de cette bande infrarouge de l'EPB a été déterminée dans des expériences indépendantes. Pour ce faire, des concentrations connues du 1,2 époxy-butane (EPB) ont été introduites dans la cellule multi-passage, et l'absorbance a été quantifiée sur une gamme de concentrations. On a constaté que l'absorbance obéissait à la loi de Beer-Lambert sur notre gamme de concentration. Pendant les expériences, [EPB] a été mesurée en ligne, la cellule d'absorption FTIR étant située directement en aval de la cellule de fluorescence. Les figures III.1 et III.2 montrent le spectre infrarouge du 1,2 époxy-butane à différentes concentrations ainsi qu'un graphique de la détermination de l'intensité de la bande

intégrée

entre

(2820- 3075) cm^{-1} .

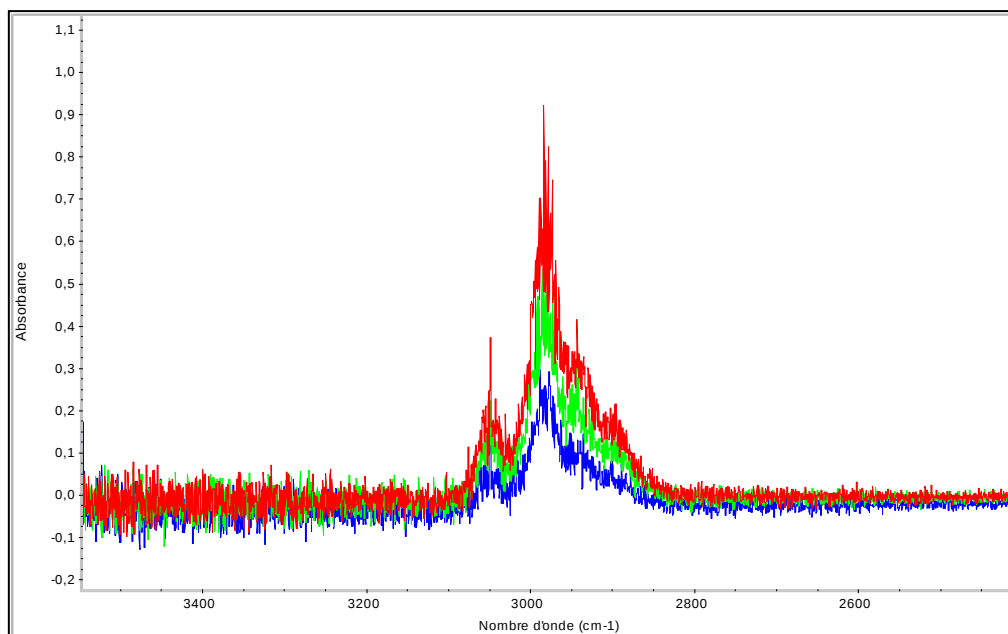


Figure III.1 : Spectres infrarouge pour différentes concentrations de 1,2 époxy-butane :
[EPB] = $2.33 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$ (bleu) ; [EPB] = $4.01 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$ (vert) ;
[EPB] = $5.33 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$ (rouge).

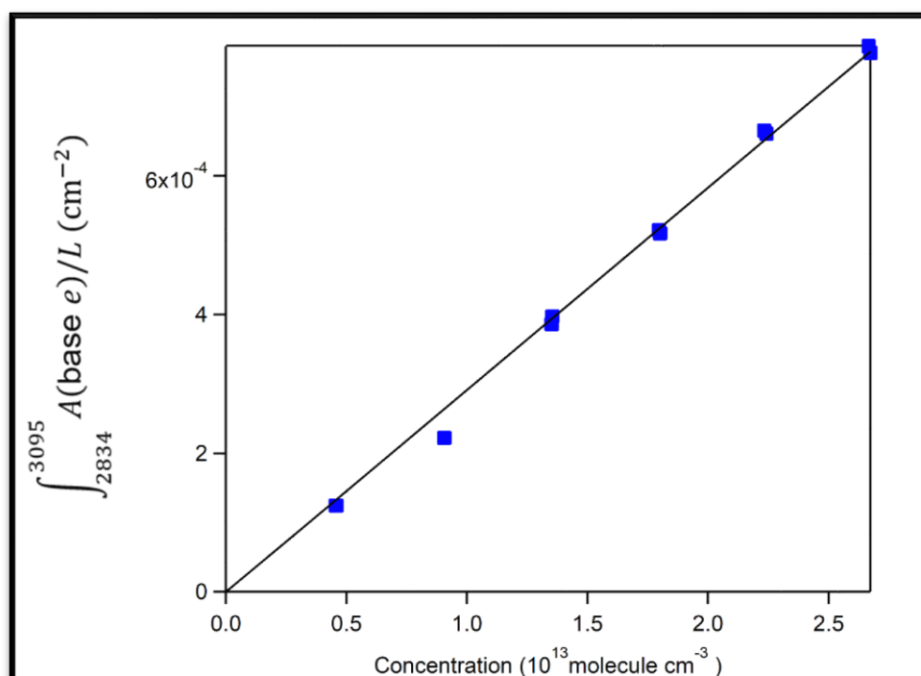


Figure III.2 : graphique de la détermination de l'intensité de la bande intégrée entre (2820- 3075) cm^{-1} en fonction de la concentration de l'EPB.

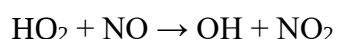
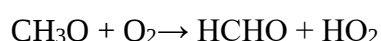
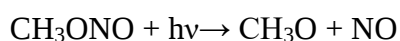
Un résumé des conditions expérimentales utilisées avec la technique PLP-FIL est donné dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Conditions expérimentales utilisées lors de l'étude de la réaction de 1,2 époxbutane avec le radical OH dans l'hélium en PLP-FIL.

T (K)	P (Torr)	Source du OH	[OH] ₀ (10 ¹⁰ molécules cm ⁻³)	[EPB] (10 ¹⁵ molécules cm ⁻³)
243	108	HNO ₃	5,77	1,75–9,75
253	112	HNO ₃	7,05	3,09–16,6
261	109	HNO ₃	9,6	1,46–11,7
263	112	HNO ₃	9,50	1,76–8,81
277	112	HNO ₃	30,4	1,83–8,08
278	108	HNO ₃	15,7	1,59–9,73
282	112	HNO ₃	11,9	2,10–13,8
295	114	HNO ₃	6,16	1,76–8,06
318	109	HNO ₃	10,9	0,55–5,37
322	111	HNO ₃	30,4	1,59–6,76
337	109	HNO ₃	9,05	1,53–4,98
338	110	HNO ₃	18,6	1,36–5,99
346	108	HNO ₃	11,8	1,08–5,31
356	112	HNO ₃	38,6	1,45–6,65
359	110	HNO ₃	12,1	1,38–5,63
372	108	HNO ₃	35,3	0,57–4,74
252	109	HNO ₃	2,08	0,96–7,01
264	107	HNO ₃	3,29	0,75–4,97
243	107	HNO ₃	3,39	0,97–5,47
292	107	H ₂ O ₂	26,3	0,92–4,71
321	107	H ₂ O ₂	15,4	0,90–4,18
371	106	H ₂ O ₂	52,4	0,73–3,26

b) Chambre de simulation atmosphérique

Des mesures de la constante de vitesse de la réaction OH + EPB ont également été effectuées dans une chambre de simulation atmosphérique de volume de 7,3 m³ à une pression de 760 Torr à une température de 293±2 K en utilisant la méthode relative. Cette chambre a été décrite en détail dans le chapitre précédent (chapitre 2). Dans ces expériences, la chambre a été éclairée à 365 nm à l'aide d'un réseau de 24 lampes (UV-A T-40 LViber-Lourmat). Le radical OH a été généré par la photolyse du nitrite de méthyle selon les réactions suivantes:



La chambre ayant été préalablement nettoyée, des spectres infra-rouge avec la chambre remplie uniquement d'air zéro sont collectés avec une résolution de 0.5 cm⁻¹, afin d'établir le bruit de fond. Le 1,2 époxy-butane ainsi que les composés de références choisis et le précurseur des radicaux OH ont été injectés par le port d'injection de la chambre au moyen d'un « impinger ». Les expériences ont été réalisées à 293K et à une pression totale de 1 atm d'air purifié.

Durant cette expérience la procédure des injections était la suivante :

- 30 µl du 1,2 époxy-butane injecté dans la chambre progressivement (5 par 5 µl) avec une durée de 5 min entre chaque injection, pour obtenir un spectre clair, ce qui facilite la soustraction des spectres lors de l'analyse des données.
- 10 µl de chaque composé de référence utilisé.
- 1.22 Torr de SF₆
- 59 Torr de nitrite de méthyle.

Puis les lampes UV de 365 nm ont été allumées.

Après avoir répété cette expérience plusieurs fois avec différents composés de référence afin de vérifier les possibilités d'interférences avec le 1,2 époxy-butane et éviter ceux pouvant compliquer les analyses ultérieures. Le 2-propanol et l'éthanol ont été choisis comme composés de référence.

Dans ces expériences par la méthode relative, la décroissance temporelle de l'époxyde a été suivie en présence d'un composé de référence dont la constante de vitesse absolue est connue. En comparant leurs consommations par réaction avec OH et en tenant compte d'autres processus de perte tels que la dilution et la perte de paroi (k_d), la constante de vitesse de la réaction (k) peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{[1.2\text{-epoxybutane}]_0}{[1.2\text{-epoxybutane}]_t}\right) - k_d t = \frac{k_{1.2\text{-epoxybutane}}}{k_{\text{reference}}} \ln\left(\frac{[\text{reference}]_0}{[\text{reference}]_t}\right) - k_d t$$

Le 1,2-époxybutane, le 2-propanol et l'éthanol, ont été mesurés en continu à l'aide d'un PTR-ToF-MS 8000 (IoniconAnalytik) fonctionnant en modes H_3O^+ et NH_4^+ . [53].

c) Réacteur à écoulement et à décharge couplé à un spectromètre de masse (RE-SM)

Cette technique a été utilisée de façon à compléter les études par les techniques précédentes et a permis de mesurer la constante de vitesse par la méthode absolue et relative et dans une large gamme de température.

Méthode absolue

Le radical OH a été produit en faisant passer H_2 dans un gaz vecteur (He) à travers une décharge micro-ondes pour produire des atomes H qui réagissent ensuite avec NO_2 (réaction 11), pour produire OH :



Les radicaux OH ont été détectés indirectement par piégeage avec Br_2 . La réaction du radical OH avec Br_2 (réaction 12) produit HOBr qui est détecté à la masse m/z 96/98 (HOBr^+) :



Les concentrations en excès de Br_2 employées ($3\text{-}5 \times 10^{13}$ molécule cm^{-3}) combinées à la rapidité de la réaction 12 ($k_{\text{OH}+\text{Br}_2} = 2,02 \times 10^{-12}$ $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$) conduisent à un piégeage efficace dans nos conditions expérimentales. Cette réaction a également été utilisée pour déterminer les concentrations absolues de OH par leur conversion chimique en HOBr en présence d'un excès de Br_2 , où $[\text{OH}] = [\text{HOBr}] = \Delta[\text{Br}_2]$, c'est-à-dire que la concentration de OH (HOBr) a été déterminée à partir de la quantité consommée de $[\text{Br}_2]$.

Le 1,2 époxy-butane (EPB) a été introduit dans le réacteur en faisant passer un gaz vecteur (He) sur un échantillon liquide de 1,2 époxy-butane pur. Il a été détecté par spectrométrie de masse à son ion parent à la masse $m/z = 72$ ($C_4H_8O^+$).

Méthode relative

Cette méthode a été utilisée pour déterminer la vitesse de décroissance du 1,2 époxy-butane en présence d'un composé de référence dont la constante de vitesse avec OH est bien connue (réaction 13).



En comparant les vitesses de décroissance de l'EPB et du composé de référence, la constante de vitesse est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{[1.2\text{-epoxybutane}]_0}{[1.2\text{-epoxybutane}]_t} \right) = \frac{k_{1.2\text{-epoxybutane}}}{k_{\text{référence}}} \ln \left(\frac{[\text{référence}]_0}{[\text{référence}]_t} \right) \quad \text{Equation 4}$$

où les indices 0 et t se réfèrent aux concentrations initiales des espèces au temps 0 et au temps t, respectivement.

Dans ce cas le composé de référence était le n-butane qui présente une dépendance en température bien caractérisée sur une large gamme (231-1236 K).[47]

$$k(T) = 2,09 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{42}{T}\right) \left(\frac{T}{300}\right)^{1,82} \quad \text{Equation 5}$$

Les concentrations initiales de 1,2 époxy-butane et de n-butane étaient comprises entre :

$$[\text{EPB}]_0 = (1,8-3,6) \times 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$$

$$[\text{n-butane}]_0 = (0,9 - 2,0) \times 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$$

Les radicaux hydroxyles OH ont été produits par la réaction 11 avec $[\text{NO}_2] = 5 \times 10^{13}$ molécules cm^{-3} .

Le 1,2 époxy-butane et le n-butane ont été suivis par spectrométrie de masse à leurs pics parents à $m/z = 72$ et 58, respectivement. Une petite contribution (3-4%) de l'EPB à $m/z = 58$ a été observée et a été soustraite du signal du n-butane. De plus, un petit signal à $m/z = 72$ (probablement en raison de la chimie secondaire du n-butane) a été observé lors de la dégradation du n-butane initiée par sa réaction avec OH. Les corrections correspondantes appliquées au signal EPB à $m/z = 72$ dépendaient de la fraction consommée de n-butane et étaient $\leq 20\%$.

Bien que l'impact possible des réactions secondaires de l'EPB et du n-butane avec les radicaux organiques produits par les réactions OH + 1,2 époxy-butane et OH + n-butane n'ait pas été vérifié, il devrait être négligeable si on considère les concentrations initiales relativement faibles d'EPB et de n-butane utilisées dans ces expériences. L'indépendance observée des résultats expérimentaux au temps de réaction qui a été varié de 0,02 à 0,04 s, et le bon accord avec les données obtenues pour les autres méthodes expérimentales utilisées pour cette étude, soutient cette hypothèse. Une autre perte secondaire possible de l'EPB/n-butane peut être due à la formation d'atomes d'oxygène lors de l'auto-réaction des radicaux OH (réaction 14) :



$$k_7 = 2,68 \times 10^{-14} \times (T/300)^{2.75} \exp(1165/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (T=220-2384 \text{ K}).[54] \text{Equation 6}$$

Mais cela a un effet négligeable sur les concentrations d'EPB et de n-butane car les atomes d'oxygène sont principalement consommés dans les réactions rapides avec les radicaux OH et le NO₂ présents en fortes concentrations dans le milieu réactionnel :



$$k_8 = 6,1 \times 10^{-12} \exp(155/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (T = 220-950 \text{ K}).[55] \quad \text{Equation 7}$$



$$k_9 = 1,8 \times 10^{-11} \exp(180/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (T = 136-515 \text{ K}).[56] \quad \text{Equation 8}$$

Des mesures de vitesse relative ont également été effectuées en utilisant le Br₂ comme référence à une pression totale comprise entre 2 et 9 Torr en se basant sur la détermination du rendement en HOBr en fonction du rapport [EPB]/[Br₂] lors de la consommation de OH suite aux réactions avec un mélange de Br₂ et d'EPB.

La fraction de la concentration initiale de radicaux OH, [OH]₀ transformée en HOBr dans la réaction 12 est :

$$[\text{HOBr}] = \frac{k_5[\text{Br}_2]}{k_5[\text{Br}_2] + k_1[\text{EPB}] + k_w} \times [\text{OH}]_0 \quad \text{Equation 9}$$

Après réarrangement de cette expression, on obtient :

$$\frac{[\text{OH}]_0}{[\text{HOBr}]} - 1 = \frac{k_1[\text{EPB}]}{k_5[\text{Br}_2]} + \frac{k_w}{k_5[\text{Br}_2]} \quad \text{Equation 10}$$

Avec une concentration constante de Br_2 , le second terme de l'équation 10 est constant et le rapport k_1/k_5 représente la pente de la dépendance linéaire de $([\text{OH}]_0/[\text{HOBr}] - 1)$ avec $[\text{EPB}]/[\text{Br}_2]$. Dans ces expériences HOBr a été suivi à la fois sans EPB pour déterminer $[\text{OH}]_0$, et avec Br_2 et EPB, ce qui correspond à la fraction de $[\text{OH}]_0$ ayant réagi avec Br_2 .

2. Résultats

a) Détermination de la constante de vitesse par photolyse laser pulsé couplé à la fluorescence induite par laser (PLP-FIL)

Les constantes de vitesse de réaction ont été déterminées à des températures comprises entre 243 et 371 K et à une pression de ~ 100 Torr (He). Les concentrations d'EPB étaient comprises entre $0,33 \times 10^{15}$ et $16,6 \times 10^{15}$ molécules cm^{-3} . Les concentrations initiales du radical OH, $[\text{OH}]_0$, variaient de 2 à 50×10^{10} molécules cm^{-3} . Les incertitudes sur les constantes de vitesse obtenues correspondent à deux fois l'écart type.

Un résumé des conditions expérimentales et des résultats obtenus est donné dans le tableau III.2. La figure III.3 montre un exemple de profil de décroissance de fluorescence du radical OH obtenu à 298 K. La pente de ces droites permet d'obtenir les valeurs k' et k_0 en fonction de la concentration d'EPB. En outre, la figure III.4 illustre un exemple de représentation de $k' - k_0$ en fonction de la concentration du 1,2 époxy-butane utilisée dans la détermination du k_{OH} .

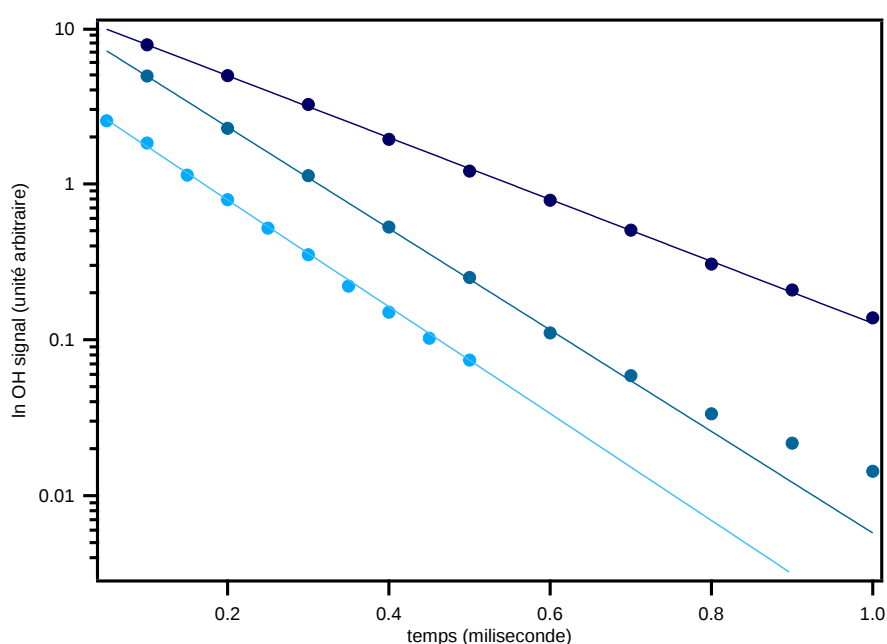


Figure III.3 : Profil de décroissance temporelle du signal de FIL, en absence et en présence du réactif avec $k' = 3433\text{--}14105\text{ s}^{-1}$.

Tableau III.2 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la réaction du 1,2 époxy-butane avec le radical OH				
T (K)	P (Torr)	k_d (s^{-1})	k' range (s^{-1})	$k(T) \pm 2\sigma$ ($10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molécule}^{-1}\text{ s}^{-1}$)
243	108	107,52	3429–20549	2,08±0,1
253	112	103,97	6074–27165	2,04±0,08
261	109	144,04	3166–21255	2,06±0,06
263	112	300,27	3742–13249	1,93±0,08
277	112	300,27	3505–15605	1,99±0,02
278	108	190,97	3043–18866	1,88±0,04
282	112	121,60	4803–21159	1,99±0,05
295	114	155,81	3433–14105	1,93±0,02
318	109	101,66	1563–10678	2,04±0,04
322	111	79,54	2987–14000	2,01±0,03
337	109	107,96	2928–1328	2,09±0,04
338	110	165,72	3049–12077	2,05±0,04
346	108	133,86	2249–10028	2,21±0,05
356	112	313,18	3146–11779	2,13±0,05
359	110	144,48	3105–11779	2,15±0,05
372	108	266,75	1767–10900	2,29±0,05
252	109	71,30	1878-13096	2,08±0,08
264	107	110,47	1723–9472	2,09±0,04
243	107	157,64	2046–11345	2,25±0,07
292	107	133,32	1743–8940	2,01±0,06
321	107	79,97	1746-8109	2,05±0,02
371	106	290,39	1833-7433	2,40±0,02

Des courbes de second ordre de k' en fonction de $[\text{EPB}]$ sont présentées à la figure 4. Les courbes du second ordre montrent une bonne linéarité indiquant que $[\text{EPB}]$ a été déterminée

avec précision et qu'aucun processus hétérogène ne perturbait la réactivité du mélange réactionnel.

Les incertitudes sur les constantes de vitesse ont été estimées inférieures à 10%, en tenant compte de l'erreur statistique sur k' (~3%), la section efficace infrarouge EPB (5%), la pression (2%) et la température (2%).

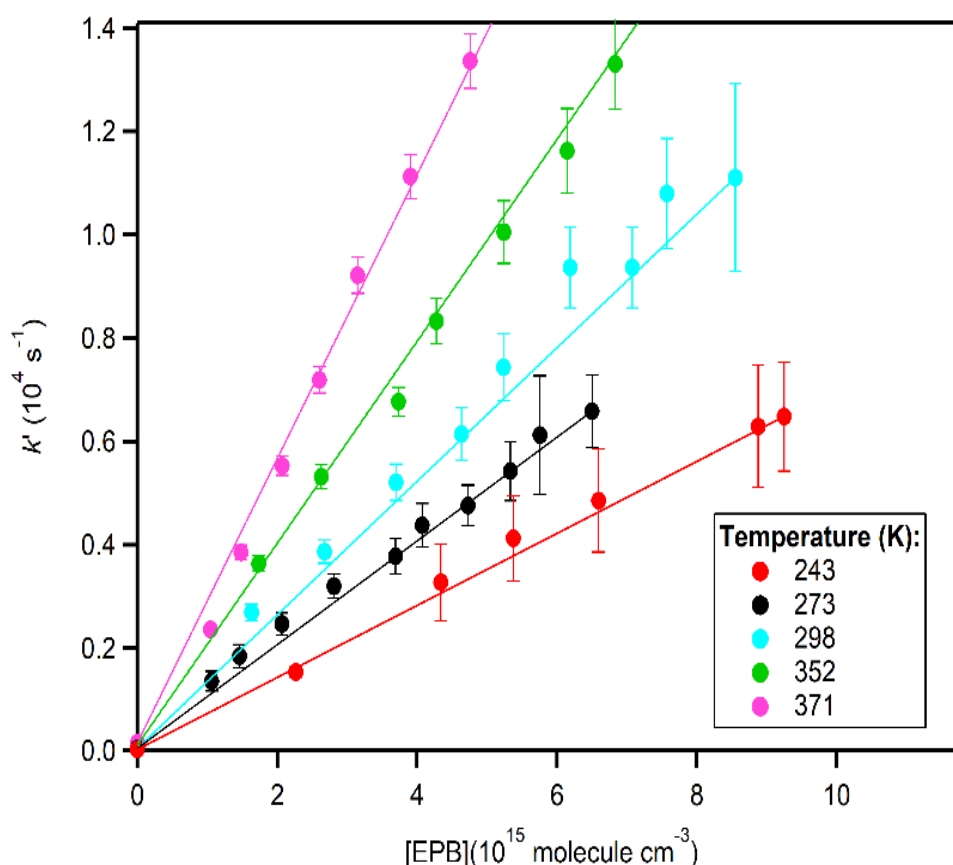


Figure III.4 : Dépendance de la constante de vitesse pseudo-premier ordre (k') en fonction de [1,2-époxy-butane] à différentes températures, obtenue dans le système PLP-FIL. Les barres d'erreur représentent les incertitudes statistiques de 2σ .

b) Détermination de la constante de vitesse en utilisant la chambre de simulation atmosphérique

Le tableau III.3, résume les différentes conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus pour la réaction de 1,2 époxy-butane avec le radical hydroxyle OH. Deux composés de référence ont été sélectionnés pour ces expériences : le 2-propanol et l'éthanol, et ceux-ci,

ainsi que l'EPB, ont été suivis en continu à l'aide d'un PTR-ToF-MS 8000 (IoniconAnalytik) fonctionnant en modes H_3O^+ et NH_4^+ [53].

Tableau III.3 : Conditions expérimentales et constantes de vitesse de la réaction du 1,2-époxy butane avec le radical OH obtenues par la méthode relative dans la chambre de simulation atmosphérique à $293 \pm 1 \text{ K}$.

Exp	[EPB] $10^{13} \text{ molécules cm}^{-3}$	référence	$k/k_{\text{ref}}^{\text{a}}$	$k_{\text{ref}}^{\text{b}}$	k^{c}	k_{moy}
1	2,74	éthanol	$0,50 \pm 0,005$	$3,33 \pm 0,33$	$1,66 \pm 0,17$	$1,70 \pm 0,12^{\text{d}}$
		2-propanol	$0,31 \pm 0,002$	$5,24 \pm 0,52$	$1,65 \pm 0,17$	
2	1,37	éthanol	$0,51 \pm 0,009$	$3,33 \pm 0,33$	$1,70 \pm 0,17$	
		2-propanol	$0,32 \pm 0,005$	$5,24 \pm 0,52$	$1,70 \pm 0,17$	
3	1,37	éthanol	$0,54 \pm 0,004$	$3,33 \pm 0,33$	$1,80 \pm 0,18$	
		2-propanol	$0,33 \pm 0,002$	$5,24 \pm 0,52$	$1,73 \pm 0,17$	

^aDeux fois la déviation standard de l'ajustement linéaire de la figure 5,

^b k_{ref} obtenue de McGillen et al., 2020, unité : $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, [47]

^c Constantes de vitesse pour la réaction 1 ; unité : $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$,

^dUnité : $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$,

L'erreur, 2σ , était donnée par : $2\sigma = 2 * (1/\sigma_{\text{ref}1}^2 + 1/\sigma_{\text{ref}2}^2 + \dots)^{-0,5}$, unité : $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Incertitudes calculées comme suit: $\sigma(k) = \frac{k}{k_{\text{ref}}} k_{\text{ref}} \sqrt{\left[\frac{\sigma_{k_{\text{ref}}}}{k_{\text{ref}}}\right]^2 + \left[\frac{\text{error}}{k_{\text{ref}}}\right]^2}$

Le 2-propanol et l'éthanol ont tous deux des constantes de vitesse OH bien connues à 293 K : [47]

$$k(\text{2-propanol} + \text{OH}) = 5,32 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(\text{éthanol} + \text{OH}) = 3,31 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Les courbes de vitesse relative sont linéaires dans tous les cas (figure III.5). Les valeurs des constantes de vitesses déterminées par la méthode relative en utilisant le 2-propanol et l'éthanol comme composés de référence étaient en excellent accord ($1,70 \pm 0,14$) et ($1,71 \pm 0,11$)

$\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement, conduisant à une valeur moyenne calculée :

$$k_{\text{moyenne}} = (1,70 \pm 0,12) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

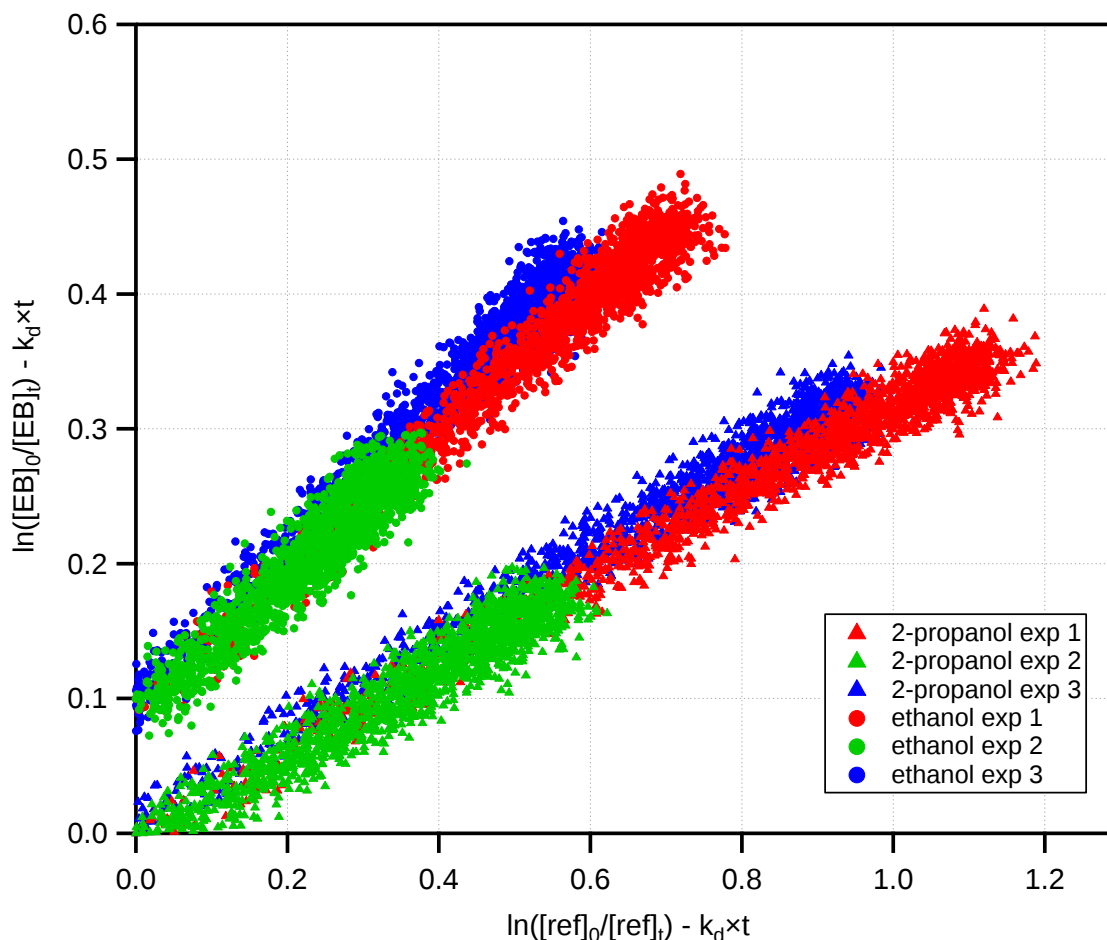


Figure III.5 : Graphes représentatifs de la consommation de 1,2-époxy-butane en fonction de celles des composés de références (éthanol et 2-propanol) en présence des radicaux OH.

c) Détermination de la constante de vitesse par la méthode du réacteur à écoulement à décharge couplé à un spectromètre de masse (RE-SM)

Méthode absolue

Les constantes de vitesse par la méthode absolue ont été mesurées sur une plage de température de 298-720 K à des pressions comprises entre 2,0 et 2,2 Torr (He). La concentration du 1,2 époxy-butane a varié entre $(0,5 - 20) \times 10^{13} \text{ molécules cm}^{-3}$ et la concentration initiale du radical hydroxyle variait de $(2 \text{ à } 4) \times 10^{11} \text{ molécules cm}^{-3}$.

Comme pour les mesures effectuées par PLP-FIL, des décroissances exponentielles ont été observées dans tous les cas, des exemples sont présentés sur la figure III.6.

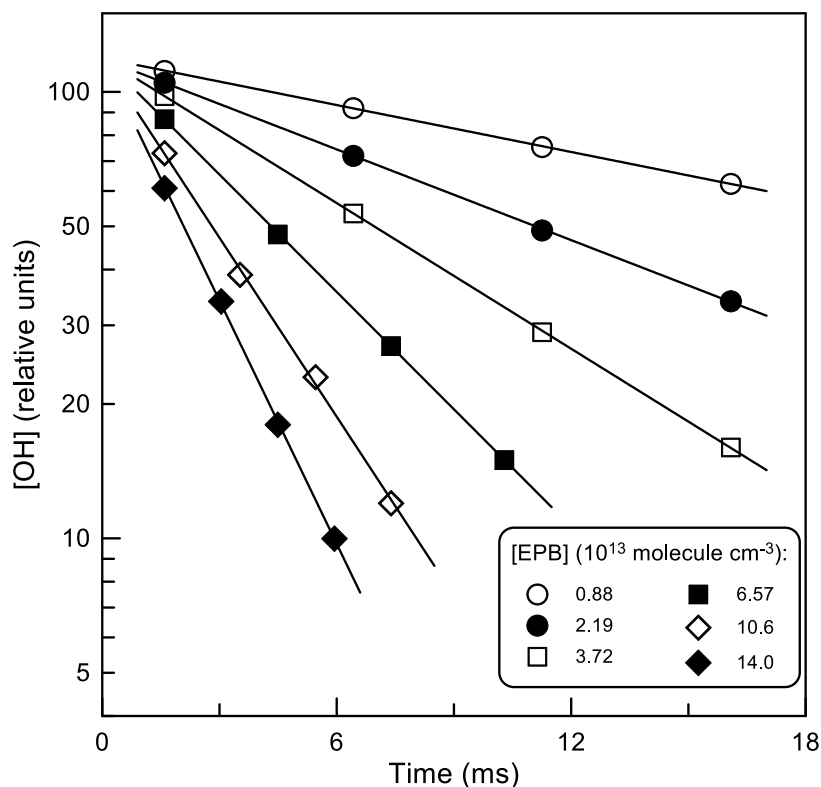


Figure III.6 : Exemples de profils temporels de radicaux OH observés à $T = 480$ K avec la technique RE-SM.

Toutes les constantes de vitesse pseudo-premier ordre ont été corrigées des diffusions axiale et radiale des radicaux OH[57] avec le coefficient de diffusion du radical hydroxyle OH dans He calculé comme suit :

$$D_0 = 660 \times (T/298)^{1.85} \text{Torr cm}^{-2} \text{s}^{-1}, [58]$$

Cette correction représentait moins de 11% des valeurs k' mesurées. Ces données sont présentées dans le tableau III.4.

Les courbes de second ordre obtenues avec la technique RE-SM sont présentées sur la figure III.7. Les valeurs des ordonnées à l'origine des droites de la figure III.7 correspondent aux processus de perte aux parois notées k_w , et sont de l'ordre de $(10 \pm 5) \text{ s}^{-1}$ sur la plage de température 480 - 720 K.

Tableau III.4 : Résumé des mesures de la constante de vitesse absolues de k_1 obtenues à l'aide du dispositif expérimental RE-SM.

T (K)	Nombre de points de données/ exp	[EPB] (10^{13} molécule cm^{-3})	k_1^a
298 ^b	9	1,62–20,0	2,05±0,05
320 ^b	9	1,16–19,0	2,08±0,04
340 ^b	7	1,18–20,4	2,26±0,03
430 ^c	9	1,12–18,6	2,81±0,04
480 ^c	9	0,88–17,4	3,13±0,04
530 ^c	9	0,65–11,7	3,82±0,07
595 ^c	10	0,95–14,4	4,78±0,07
670 ^c	8	0,44–6,62	6,68±0,02
720 ^c	8	0,57–7,89	7,54±0,02
a) Les incertitudes sur k_1 correspondent à 2 erreurs statistiques, l'incertitude totale estimée est de près de 15 % ; unités de $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, b) Réacteur en Pyrex recouvert de cire d'halogénée, c) Réacteur en quartz non revêtu.			

À 320 K, cette valeur s'élève à $34 \pm 4 \text{ s}^{-1}$, ce que nous attribuons à la contamination de surface du réacteur à écoulement par l'EPB ou de ses produits d'oxydation. Des pertes élevées sur la paroi ont été observées pour les réacteurs en quartz recouverts de cire d'halogénée ($T > 298 \text{ K}$) et non recouverts ($T < 430 \text{ K}$), et pour cette raison, ces températures ont été utilisées comme limites inférieures de température pour ces réacteurs dans les mesures absolues de k_1 .

Inversement, à des températures supérieures à 720 K, certains signes de décomposition thermique du 1,2 époxy-butane ont été observés en suivant les signaux à $m/z = 94/96$ et $108/110$. Ils peuvent être attribués à CH_3Br , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, ou à des fragments de produits de masse

potentiellement plus élevée, et qui pourraient affecter les déterminations cinétiques absolues. Ils ont donc été considérés comme une limite supérieure de température pour les mesures absolues de cette étude.

Les incertitudes sur les valeurs des constantes de vitesse ont été estimées à <15%, en tenant compte de l'erreur statistique ($\leq 5\%$), de la détermination de [EPB] ($\sim 10\%$), du débit massique (3%), de la pression (2%) et de la température (1%).

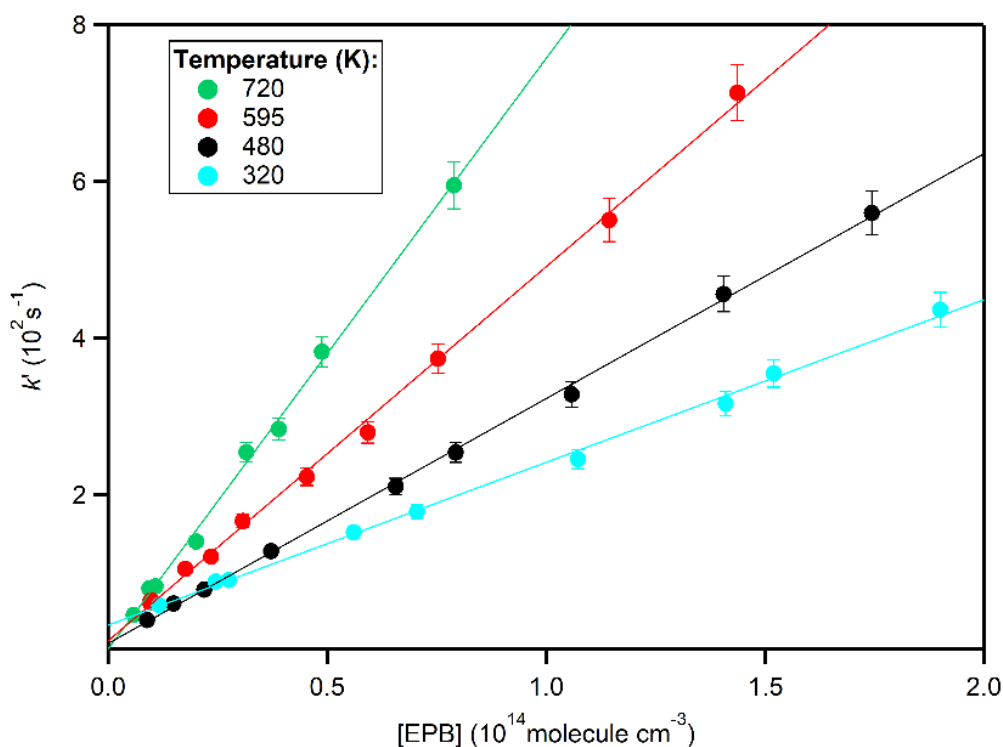


Figure III.7 : Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre (k_1') en fonction de [1,2-époxybutane] à différentes températures, obtenues dans le système RE-MS. Les barres d'erreur indiquées représentent les incertitudes typiques ($\leq 5\%$) sur la détermination de k_1' .

Méthode relative

Afin d'étendre la plage de température des mesures de k_1 de la réaction étudiée, le réacteur à écoulement à décharge couplé à un spectromètre de masse a été utilisé pour effectuer des mesures de vitesse relative, en utilisant le n-butane et Br_2 comme composés de référence. Les pressions totales dans le réacteur à écoulement étaient comprises entre 2 et 9 Torr (He).

Dans le cas du n-butane, les constantes de vitesse ont été déterminées à des températures comprises entre 275 et 950 K, et pour Br_2 , entre 240 et 810 K. Des courbes de

vitesse relative linéaires ont été observées dans chaque cas, dont quelques exemples sont présentés dans les figures III.8 et III.9.

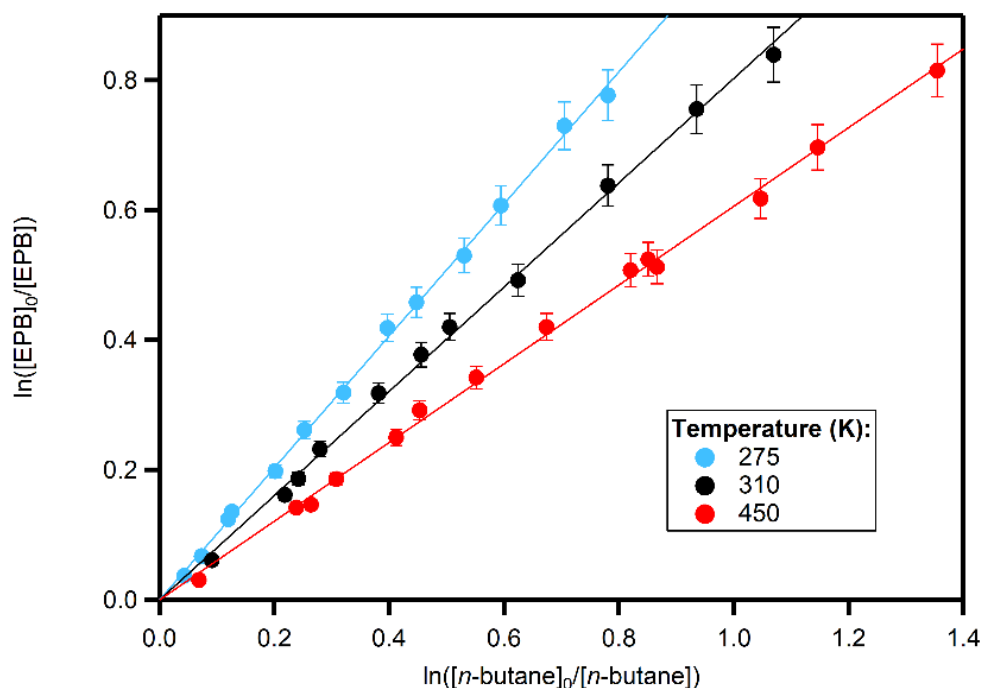


Figure III.8 : Graphique montrant la dépendance linéaire de $\ln ([EPB]_0/[EPB])$ en fonction de $\ln(n\text{-butane})_0/[n\text{-butane}]$ observée à $T = 275, 310$ et 450 K. Les barres d'erreur représentent les erreurs statistiques ($<5\%$).

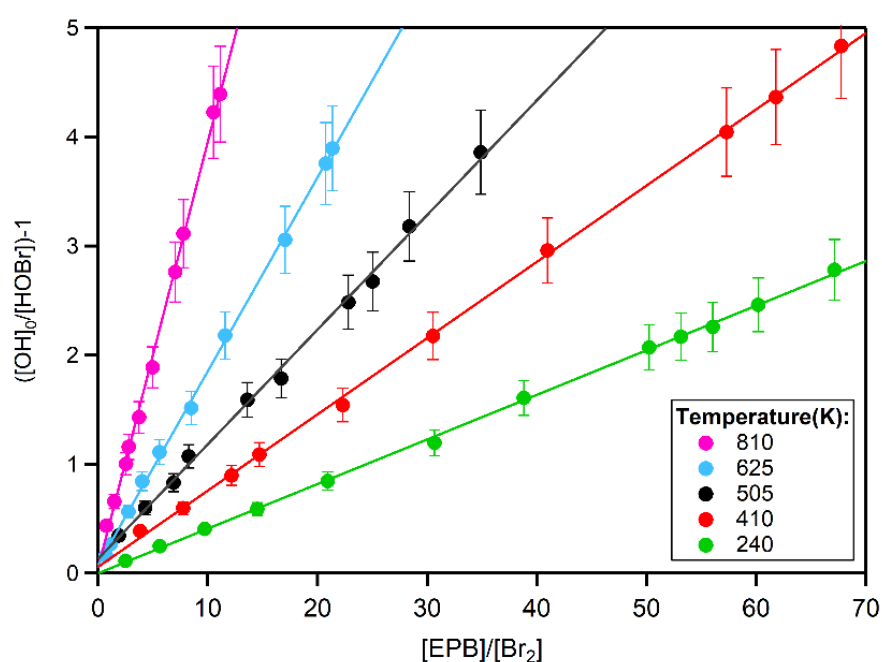


Figure III.9 : Détermination de la constante de vitesse en suivant le rendement de HOBr à partir du titrage radicalaire OH avec des mélanges Br₂ + 1,2-époxy-butane à différentes températures. Les barres d'erreur représentent les incertitudes typiques des mesures (<10%).

Les valeurs de la constante de vitesse k_1 , calculées à partir des rapports k_1/k_{ref} déterminés expérimentalement sont présentées sur le tableau III.5 pour les données des mesures avec le Br₂ et le tableau III.6 pour le n-butane.

La dépendance en température de OH + n-butane et de OH + Br₂ est bien établie sur le domaine de température de ces mesures.[59,60]Par conséquent, nous estimons une incertitude combinée de ~15% dans les mesures de la vitesse relative avec la technique RE-SM, en tenant compte d'une incertitude de ~10% sur les constantes de vitesse des composés de référence, combinée aux incertitudes de température (1%) et à l'incertitude statistique dans la vitesse relative, et la perte hétérogène (<5%).

Tableau III.5 : Résumé des conditions expérimentales et résultats des mesures de k_1 avec la réaction OH + Br₂ prise comme réaction de référence en utilisant la technique RE-SM.

T (K) ^a	No./exp, ^b	[EPB] ^c	[Br ₂] ^c	k_1/k_5^d	k_1^e
240	12	1,86–46,2	0,75	0,041	2,10
250	10	1,90–43,4	1,03	0,040	1,98
260	13	2,51–53,7	1,35	0,042	2,01
283	9	2,24–55,9	1,53	0,045	2,02
335	10	1,17–23,9	0,78	0,049	1,98
360	10	2,69–69,1	0,82	0,059	2,26
410	10	2,33–45,5	0,64	0,070	2,51
450	12	2,31–118	1,42	0,079	2,70
505	10	1,69–32,8	0,90	0,105	3,42
550	13	1,50–93,9	1,31	0,120	3,78
625	10	0,87–30,4	1,31	0,178	5,35
810	10	1,36–20,2	1,81	0,390	10,9

^aT = 240-335 K : réacteur en Pyrex recouvert de cire halogénée;

T = 360-810 K : réacteur en quartz non recouvert,

^bNombre de points de données,

^c Unités : 10^{13} molécules cm^{-3} ,

^d L'incertitude statistique sur k_1/k_3 est moins de 2%, l'incertitude totale estimée est de près de 15%,

^e Unités : 10^{-12} cm^3 molécule $^{-1}$ s $^{-1}$, l'incertitude estimée sur k_1 est de près de 20% et inclut l'incertitude sur la constante de vitesse de la réaction de référence.

Tableau III.6. Résumé des mesures de k_1 avec la réaction OH + n-C₄H₁₀ prise comme réaction de référence en utilisant la technique RE-SM.

T (K)	No./exp, ^b	k_1/k_4 ($\pm 2\sigma$)	k_1^c
275	13	1,02 $\pm$ 0,01	2,12
295	13	0,84 $\pm$ 0,02	1,96
310	11	0,80 $\pm$ 0,02	2,03
375	9	0,67 $\pm$ 0,01	2,35
450	14	0,61 $\pm$ 0,01	2,93
580	9	0,67 $\pm$ 0,01	5,00
745	9	0,76 $\pm$ 0,01	8,80
850	9	0,97 $\pm$ 0,01	14,2
950	10	1,00 $\pm$ 0,01	17,8

^aT = 275-310 K : réacteur en pyrex recouvert de cire halogénée ;

T = 375-950 K : réacteur en quartz non recouvert ;

^b Nombre de points de données ;

^c Unités : 10^{-12} cm^3 molécule $^{-1}$ s $^{-1}$, l'incertitude totale estimée sur k_1 est de près de 15% et englobe l'incertitude sur la constante de vitesse de la réaction de référence.

3. Dépendance en température de la réaction du radical OH avec le 1,2 époxy-butane

Les valeurs des constantes de vitesse de la réaction du radical hydroxyle OH avec le 1,2 époxy-butane ont été mesurées au cours de ce travail (k_{1a} , k_{2a} , k_{1r} , et k_{2r}) par les deux méthodes absolue et relative à température ambiante ($T = 298 \pm 2$ K) et sont en bon accord :

$$k_{1a} = (1,93 \pm 0,02) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2a} = (2,05 \pm 0,05) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

k_{1a} , k_{2a} étant les constantes de vitesse mesurées par la méthode absolue et k_{1r} , k_{2r} celles mesurées par la méthode relative.

$$k_{1r} = (1,96 \pm 0,28) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2r} = (1,70 \pm 0,12) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ces valeurs ont été également comparées avec la seule valeur de la littérature de Wallington et al., 1988a,[61] qui est en très bon accord avec les constantes de vitesse obtenues dans ce travail.

$$k = (1,91 \pm 0,08) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Toutes les mesures cinétiques de cette étude sur le domaine de température étudié sont présentées dans la Figure III.10, ainsi que l'unique mesure reportée dans la littérature à température ambiante à notre connaissance.[61]

La courbure observée dans les données a été ajustée à l'aide de l'expression d'Arrhenius modifiée suivante, et est valable sur la plage de température 220-950 K :

$$k_1 = 1,72 \times 10^{-14} \times \exp(1407/T) (T/300)^{4,8} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

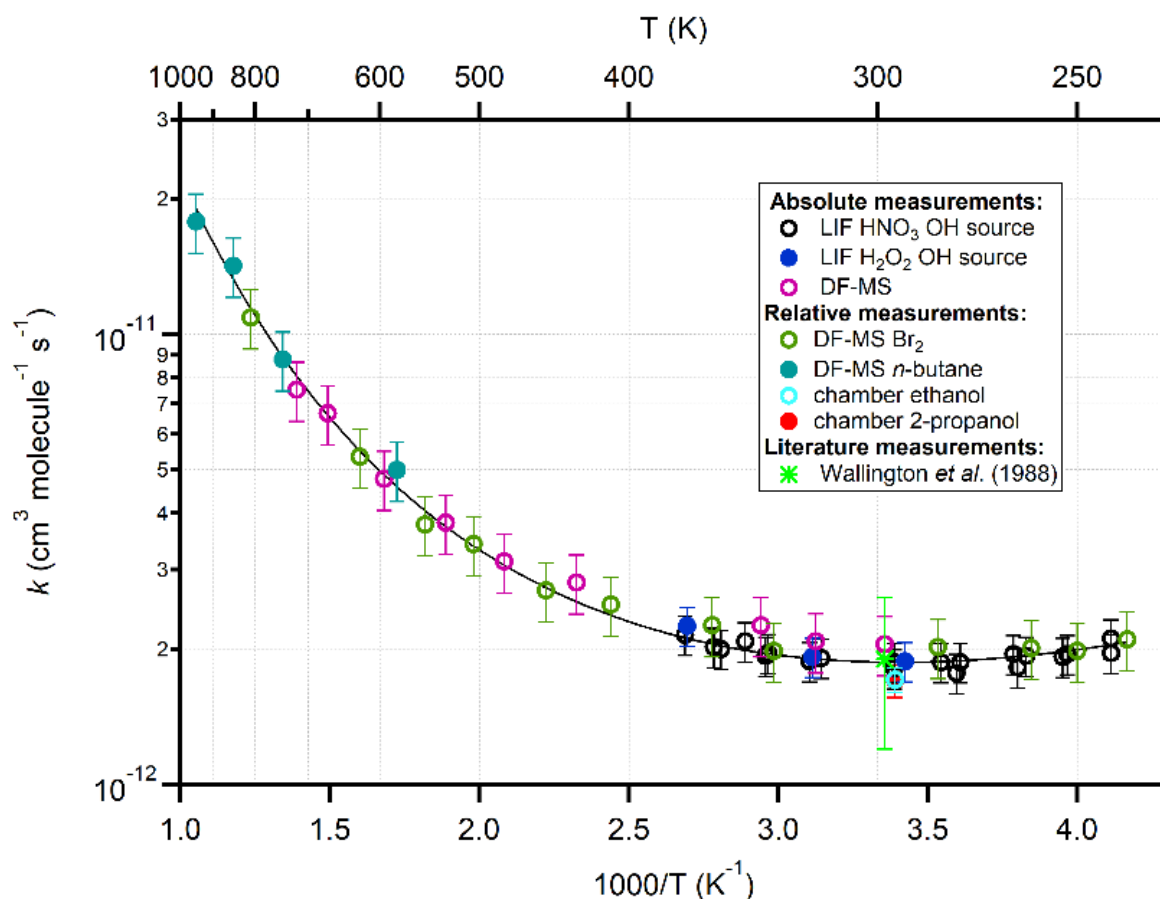


Figure III.10 : Résumé des constantes de vitesse OH + 1,2-époxy-butane obtenues dans ce travail, ainsi que la seule détermination de la littérature à température ambiante. La ligne représente un ajustement des erreurs sur toutes les données.

D'après la courbure, il est clair que la réaction du radical OH avec le 1,2 époxy-butane présente un comportement qui ne suit pas la loi d'Arrhenius classique. En effet, cela semble être une règle générale pour les composés oxygénés, lorsque des informations cinétiques précises sont disponibles sur une large gamme de températures.[62] Pour les réactions de OH avec des composés organiques contenant des groupes fonctionnels oxygénés comme le cas des époxydes, les complexes sont liés par une liaison hydrogène. À des températures plus élevées, une fraction significative des collisions est suffisamment énergétique pour surmonter directement la barrière, et on observe donc un comportement d'Arrhenius normal. Cependant, à des températures plus basses, la durée de vie du complexe lié à l'hydrogène augmente(Figure III.11), car il est formé avec moins d'énergie interne, et donc la vitesse de sa décomposition en réactifs diminue, et l'effet tunnel mécanique quantique à travers la barrière de réaction est capable de concurrencer la formation de produits, et donc la constante de vitesse recommence à augmenter.[63]

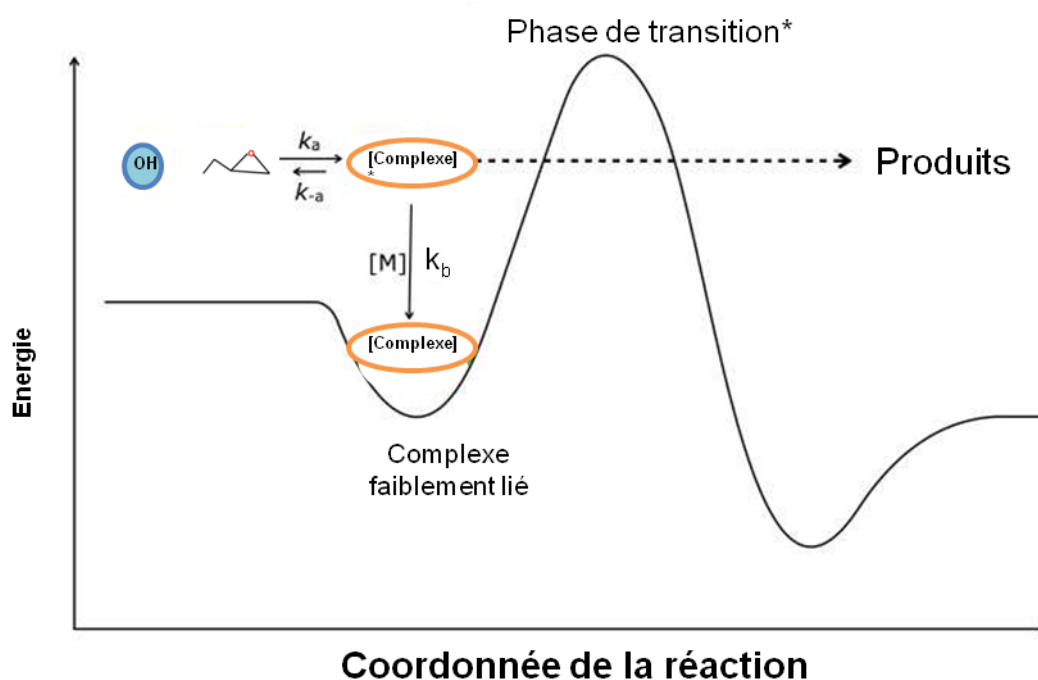


Figure III.11 : Surface d'énergie potentielle générique pour la réaction du radical OH avec des composés organiques volatils oxygénés (ici indiqué par l'époxy-butane), montrant les voies disponibles pour le complexe à liaison faible.

La principale explication de ce phénomène est la formation de complexes cycliques de van der Waals (vdW) liés à l'hydrogène, autrement appelés complexes pré-réactifs. Ces structures peuvent être stabilisées dans des puits d'énergie potentielle de $\sim 5\text{-}33 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour les alcools, les éthers, les aldéhydes, les cétones, les esters et les acides carboxyliques.[64]

Le mécanisme général par lequel les complexes vdW augmentent la constante de vitesse peut être rationalisée par le temps de contact prolongé entre OH et le co-réactif oxygéné, qui est permis par la stabilisation dans le puits d'énergie du complexe pré-réactif, et qui fournit donc une plus grande probabilité pour que les processus d'effet tunnel quantique se produisent.

Pour les complexes vdW fortement liés tels que ceux entre OH et les acides carboxyliques,[64] une dépendance de température négative dominante peut être observée même à 575 K pour la réaction de OH avec l'acide acétique.[65] En revanche, pour les complexes vdW faiblement liés, tels que ceux entre OH et les cétones, le début auquel une

dépendance de température négative est observée dans le diagramme d'Arrhenius peut être à des températures beaucoup plus basses. Un autre aspect qui peut affecter le processus de tunnelisation est le coût entropique de la formation du complexe de vdW.

Parmi les facteurs influençant l'importance des complexes de vdW, on trouve la largeur de la barrière allant vers les produits, où l'effet tunnel quantique devient moins probable dans le cas de barrières plus larges. Ceci a été démontré expérimentalement par la préférence prononcée de l'abstraction d'hydrogène de la liaison O-H dans le méthanol à très basse température, qui implique de traverser une barrière élevée vers la formation du radical méthoxyet H_2O . [66]

4. Comparaison de comportement d'Arrhenius du 1,2 époxy-butane avec celui d'autres composés

Les mesures de la constante de vitesse de la réaction du radical OH avec le 1,2 époxy-butane de cette étude représentent les premières déterminations des constantes de vitesse de la réaction d'un époxyde avec OH sur une plage de température étendue. A des fins de comparaisons, la Figure III.12 montre des diagrammes d'Arrhenius obtenus pour plusieurs autres molécules, sur des plages de température étendues, et qui comme l'EPB, possèdent 8 liaisons C-H. [47]

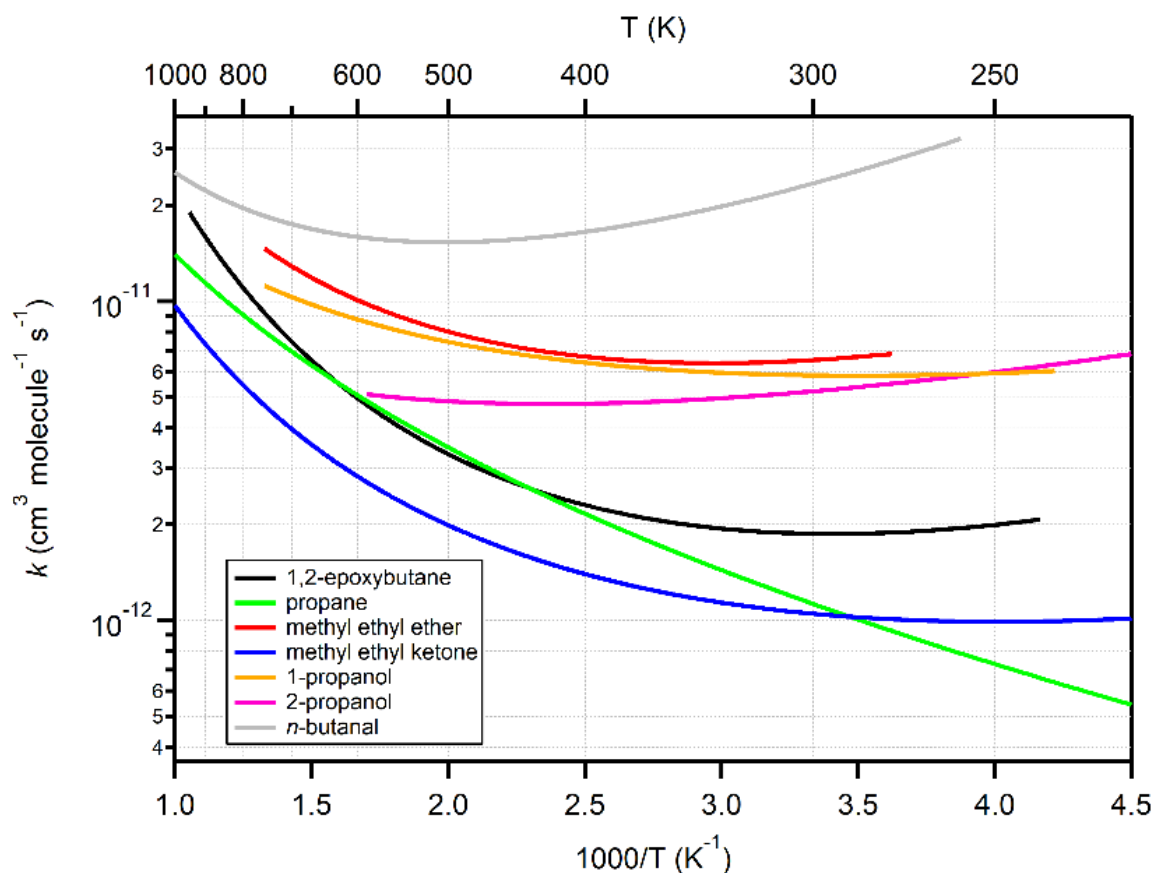
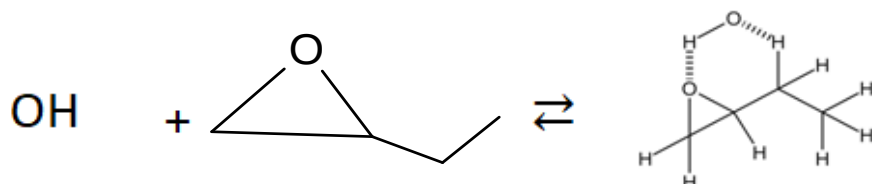


Figure III.12 : Diagrammes d'Arrhenius comparant la dépendance en température de la constante de vitesse OH + 1,2-époxybutane avec des molécules similaires possédant 8 liaisons C-H, extraites d'une base de données cinétiques récemment compilée.[47]

Lorsque la dépendance de la température est comparée à celle de ce que nous pourrions considérer comme un cas de base de réactivité similaire ou semblable à celle d'un alcane, OH + propane, il devient évident que la fonctionnalité époxyde n'apporte pas une forte augmentation de la réactivité globale de cette molécule. Cela contraste fortement avec les éthers acycliques tels que l'éther méthylique, qui est significativement plus réactif que le propane dans toute la gamme de température. Un effet encore plus puissant est observé pour la réaction du n-butanal, qui peut être expliqué par la faiblesse relative de la liaison C-H aldéhydique. Inversement, la dépendance de la température de l'EPB semble être intermédiaire entre les alcools et les alcanes. Comme expliqué ci-dessus, il y a plusieurs raisons potentielles à cela. Nous notons que les liaisons C-H sont relativement fortes directement à côté du cycle époxyde, 102 et 103 kcal/mol pour les sites tertiaires et secondaires respectivement, et le site

de réaction le plus favorable est probablement les liaisons C-H secondaires restantes, qui possèdent une énergie de dissociation de liaison(EDL)de 95,9 kcal/mol.[67,68]

En supposant que ce soit le cas et que la courbure observée soit effectivement associée à la formation d'un complexe de VdW, nous pouvons émettre l'hypothèse qu'une telle configuration conduirait à une structure bicyclique telle que celle de la réaction ci-dessous, ce qui limiterait la rotation du groupe époxyde.



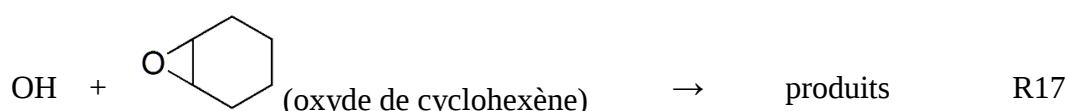
Des calculs théoriques détaillés seraient utiles pour contraindre davantage ce mécanisme ; cependant, cela sort du cadre de la présente étude.

5. Conclusions

Des mesures absolues et relatives de la constante de vitesse de la réaction 1,2-époxy-butane + OH ont été déterminées sur une plage de température comprise entre 220 et 950 K. Un excellent accord entre ces mesures, quelles que soient les techniques utilisées (CSA, PLP-FIL et RE-SM), a été observé. La haute précision des mesures combinée à la large gamme de température nous a permis d'observer un comportement de la constante de vitesse ne suivant pas la loi d'Arrhenius. Il s'agit de la première détermination de la constante de vitesse de cet époxyde sur une plage de température étendue, ce qui fournit de nouvelles informations sur la réactivité du groupe fonctionnel des époxydes. Une courbure est observée aux températures les plus basses de cette étude, ce qui suggère que les complexes de van der Waals jouent un rôle dans le mécanisme de réaction dans la gamme de température de la troposphère. Les données obtenues pour cet époxyde simple suggèrent que la partie époxyde elle-même n'est pas particulièrement réactive, et que le sort des époxydes plus fonctionnalisés en ce qui concerne les processus bimoléculaires dans l'atmosphère est probablement régi par la réactivité des groupes fonctionnels auxquels l'époxyde est attaché. Des calculs théoriques détaillés et des études quantitatives du rendement des produits seraient utiles pour mieux comprendre le mécanisme de réaction.

Partie III.2 : Etude de la cinétique de la réaction du radical OH avec l'oxyde de cyclohexène

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus lors de l'étude de la réaction du radical OH avec l'oxyde de cyclohexène dans le domaine de température 251-373 K :



1. Dispositifs expérimentaux

Les expériences ont été effectuées en utilisant deux méthodes complémentaires décrites précédemment :

- La photolyse laser pulsé couplée à la fluorescence induite par laser (PLP-FIL).
- La chambre de simulation atmosphérique de 7,3m³ (CSA)

Les constantes de vitesse pour la réaction du radical hydroxyle OH avec l'oxyde de cyclohexène ont été mesurées par les méthodes absolue et relative en utilisant respectivement la PLP-FIL et la CSA.

a) Méthode absolue : La photolyse laser pulsée couplée avec laser induite par fluorescence PLP-FIL

Conditions expérimentales

La constante de vitesse de la réaction du radical OH avec l'oxyde de cyclohexène a été mesurée par la PLP- FIL à une pression d'environ 100 Torr en utilisant l'hélium (He) comme gaz vecteur et dans une gamme de températures comprises entre 251 et 373 K ; ces conditions ont été utilisées pour toutes les mesures selon la même procédure que celle utilisée lors de l'étude de la réaction OH + 1,2 époxy-butane décrite dans la première partie du chapitre 3.

L'oxyde de cyclohexène(CHEXO) (>98%, Aldrich) a été purifié avec plusieurs cycles de congélation-pompage-décongélation avant d'être utilisé. L'hélium (Alphagaz 2, Air Liquide, 99,999%) a été utilisé comme gaz vecteur.

H₂O₂ et HNO₃ ont été utilisés comme précurseurs de radicaux OH par photolyse à l'aide d'un laser excimer à 248 nm fonctionnant à 10 Hz. Le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ a été purifié pendant des semaines avec un écoulement lent d'air purifié avant son utilisation. L'acide nitrique HNO₃ en phase gazeuse a été obtenu à partir de HNO₃ redistillé à 70%, déshydraté par l'addition goutte à goutte de H₂SO₄ pur dans un rapport HNO₃:H₂SO₄ de 1:2 par volume, et maintenu à 0°C dans un bain de glace.

En travaillant dans des conditions de pseudo premier ordre par rapport à la concentration initiale du radical OH, [OH]₀, les concentrations de l'oxyde de cyclohexène et des précurseurs du radical OH sont suffisamment importantes pour être considérées comme constantes au cours de la réaction ([oxyde de cyclohexène] et [précurseurs] >> [OH]). Les concentrations de l'oxyde de cyclohexène étaient dans les plages (0,33-7,76) × 10¹⁵ molécules cm⁻³.

Des décroissances temporelles du radical OH ont été générées en faisant varier le délai entre les impulsions de photolyse et de sonde, modifiant ainsi le temps de réaction entre OH et l'oxyde de cyclohexène. On a constaté que ces décroissances respectaient une cinétique de pseudo-premier ordre dans chaque cas, comme décrit dans l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{[\text{OH}]_t}{[\text{OH}]_0}\right) = \ln\left(\frac{S_t}{S_0}\right) = -(k[\text{oxyde de cyclohexène}] + k_d)t = -k't$$

où [OH]₀, [OH]_t sont proportionnelles au signal de fluorescence, S, aux temps 0 et t, respectivement ; et k' et k_d sont les constantes de vitesses de décroissance de premier ordre en présence et en l'absence d'oxyde de cyclohexène. En fonction des conditions expérimentales (e.g. concentrations initiales des précurseurs des radicaux OH et de l'oxyde de cyclohexène, pression et température), les valeurs de k_d étaient comprises entre 70 et 500 s⁻¹ alors que celles de k' étaient comprises entre 3000 et 50 000 s⁻¹. Toutes les décroissances du radical OH étaient exponentielles dans les conditions expérimentales de cette étude.

Afin de minimiser les erreurs expérimentales associées à la mesure de concentration de l'oxyde de cyclohexène, celle-ci a été mesurée en ligne à l'aide d'un spectromètre FTIR multi-passage, qui a été positionné directement à l'arrière de la cellule de photolyse. Pour être quantitative, l'intensité de la bande intégrée entre 2800 et 3100 cm⁻¹ a été déterminée dans le

cadre de ce travail (figure III.13). La valeur obtenue est de $3,66 \times 10^{-17}$ cm molécule⁻¹, cette valeur a été utilisée pour déterminer la concentration absolue de l'oxyde de cyclohexène dans cette étude.

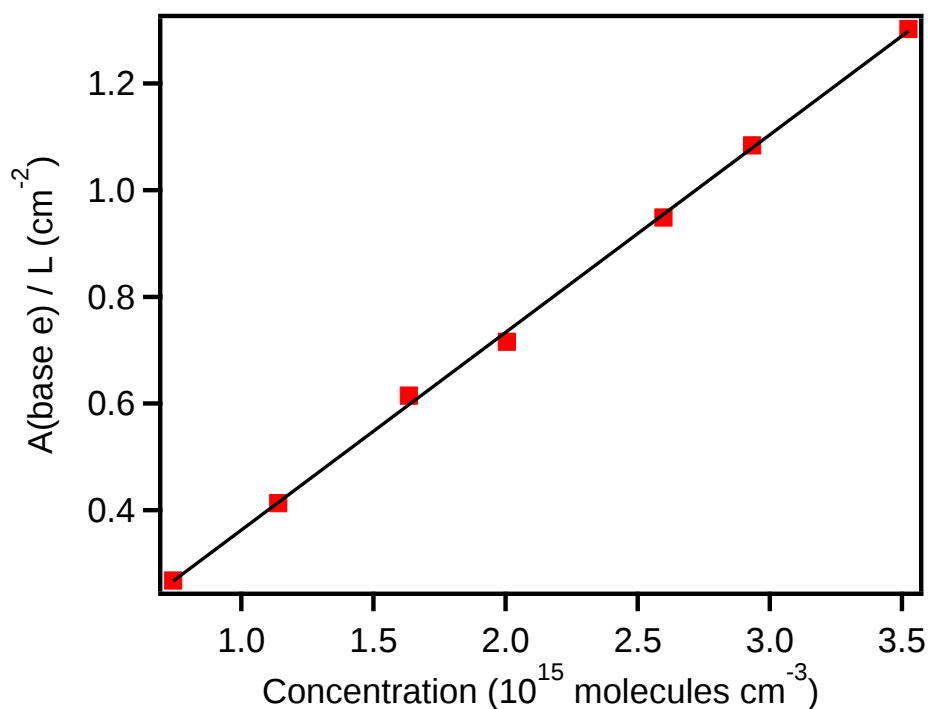


Figure III.13 : Détermination de la l'intensité intégrée de la bande d'absorption de l'oxyde de cyclohexène située entre 2800 et 3100 cm⁻¹.

Le tableau (tableau III.7) présente les conditions expérimentales utilisées lors de mesure de constante de vitesse par la méthode absolue.

Tableau III.7 : conditions expérimentales utilisées pour l'étude de la réaction d'oxyde de cyclohexène(CHEXO) avec le radical OH

T(K)	P (Torr)	Précurseur	Photolyse laser fluence (mJcm pulse)	[OH] ₀ (10 ¹¹ molécules cm ⁻³)	[CHEXO] (10 ¹⁵ molécules cm ⁻³)
251	101	HNO ₃	6	1,08	0,34-1,11
253	101	HNO ₃	8	1,38	0,36-0,96
257	101	HNO ₃	11	2,44	0,56-1,31
259	101	HNO ₃	11	3,17	0,33-1,23
263	100	H ₂ O ₂	11	1,00	0,62-3,15
268	100	H ₂ O ₂	1	0,14	0,98-3,45
273	100	H ₂ O ₂	9	1,46	1,0-3,22
274	100	H ₂ O ₂	1	0,44	0,87-4,72
278	100	H ₂ O ₂	1	0,27	0,9-4,64
281	100	H ₂ O ₂	3	1,00	1,19-6,37
282	100	H ₂ O ₂	2	0,52	1,42-3,50
285	100	H ₂ O ₂	2	0,72	1,39-3,70
298	100	HNO ₃	9	6,25	1,08-7,58
298	100	H ₂ O ₂	4	1,82	1,09-7,74
308	100	H ₂ O ₂	1	0,27	1,06-7,76
335	100	H ₂ O ₂	56	38,6	0,70-2,16
338	100	H ₂ O ₂	58	36,4	0,45-3,11
358	100	H ₂ O ₂	58	23,0	0,62-3,07
373	100	H ₂ O ₂	58	33,0	0,61-2,95

b) Méthode relative : Chambre de simulation atmosphérique CSA

En plus des mesures par la méthode absolue, nous avons effectué des mesures par la méthode relative en utilisant la chambre de simulation atmosphérique en Téflon de 7,3 m³. Cette méthode est décrite en détail dans le deuxième chapitre de cette thèse.

✚ Conditions expérimentales

La réaction de l'oxyde de cyclohexène avec le radical OH a été réalisée à température ambiante (298 ± 2) K et sous pression atmosphérique dans la chambre de simulation. Les radicaux hydroxyles ont été générés par la photolyse du nitrite de méthyle (CH_3ONO) dans de l'air synthétique à l'aide des lampes UV sous une source d'irradiation à 365nm. [69] Le nitrite de méthyle gazeux a été introduit (54 Torr) dans la chambre, à travers un bulleur et un tube en U contenant du P_2O_5 en utilisant un faible débit d'azote, et piégé à froid à -196°C . L'oxyde de cyclohexène (30 μl) et les composés de référence (30 μl) ont été introduits dans la chambre par un tube en Pyrex avec un débit d'air synthétique.

Plusieurs composés de référence ont été testés pour choisir le composé le plus compatible avec l'oxyde de cyclohexène. Le suivi de la réaction a été effectué par spectroscopie infrarouge (IRTF) ainsi que PTR-ToF-MS.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés toutes les 2 minutes par co-addition de 32 interférogrammes avec une résolution de 1 cm^{-1} et un balayage de fond 200 cm^{-1} ; la figure III.14 montre un spectre infrarouge de l'oxyde de cyclohexène. Les données du PTR-ToF-MS ont été analysées à l'aide du logiciel associé au spectromètre, PTR-ToF-MS Viewer.

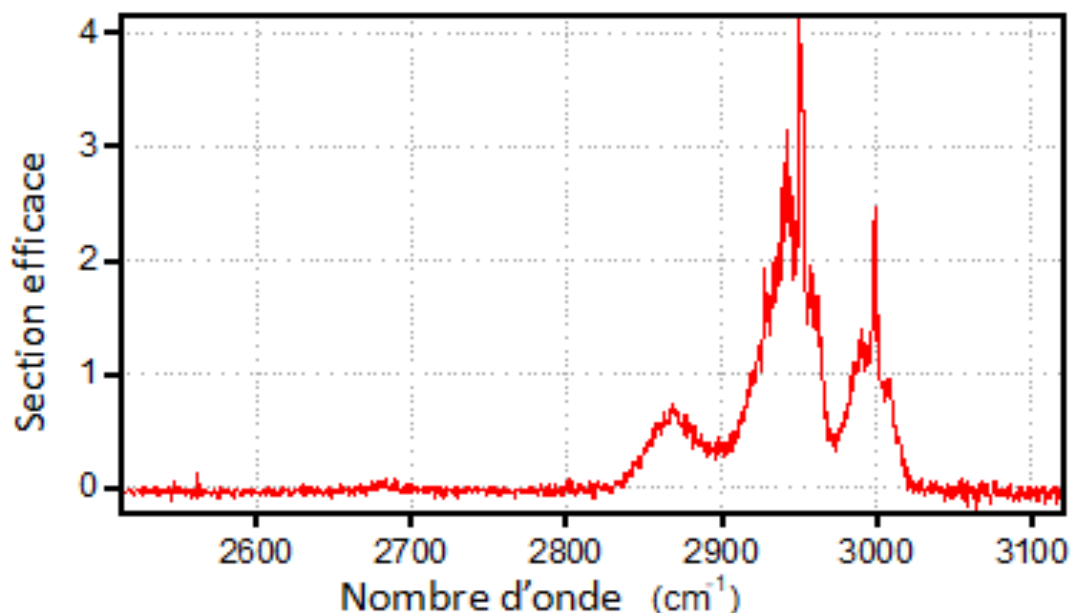


Figure III.14 : Spectre infrarouge de l'oxyde de cyclohexène ($2500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$).

2. Résultats

a) Méthode absolue : PLP-FIL

Les constantes de vitesse par la méthode absolue ont été mesurées dans la gamme de température 298-363 K. Les expériences ont été menées en utilisant un mélange de 0,9% d'oxyde de cyclohexène dans de l'He. La réaction a été étudiée dans des conditions de pseudo-premier ordre avec la concentration de l'oxyde de cyclohexène en fort excès $(0,33 - 7,76) \times 10^{15}$ molécules cm^{-3} par rapport à celle des radicaux OH $(0,27 - 38,6) \times 10^{11}$ molécules cm^{-3} .

Les profils de concentration du radical hydroxyle OH en fonction du temps de réaction ont suivi une décroissance exponentielle (Figure III.15). Les valeurs de k_0' étaient généralement comprises entre 85 et 516 s^{-1} . La figure III.16 montre un exemple de tracés typiques de k' en fonction des concentrations de l'oxyde de cyclohexène à 298K et à partir desquelles les valeurs des constantes de vitesse ont été dérivées. La figure III.17 présente une dépendance de la constante de vitesse pseudo-premier ordre (k') en fonction des concentrations de l'oxyde de cyclohexène à différentes températures.

L'incertitude sur la mesure de la concentration de l'oxyde de cyclohexène a été estimée à 10%. Le résumé des valeurs des constantes de vitesse obtenues est donné dans le tableau III.8.

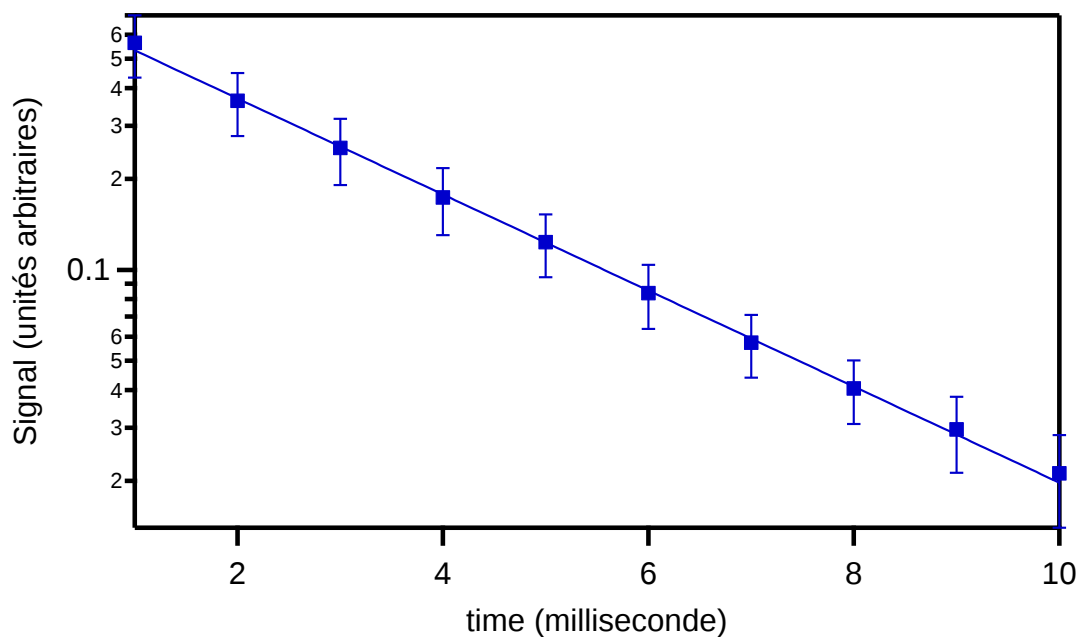


Figure III.15: Exemple de profil de décroissance temporelle du signal de fluorescence de OH en l'absence de réactif

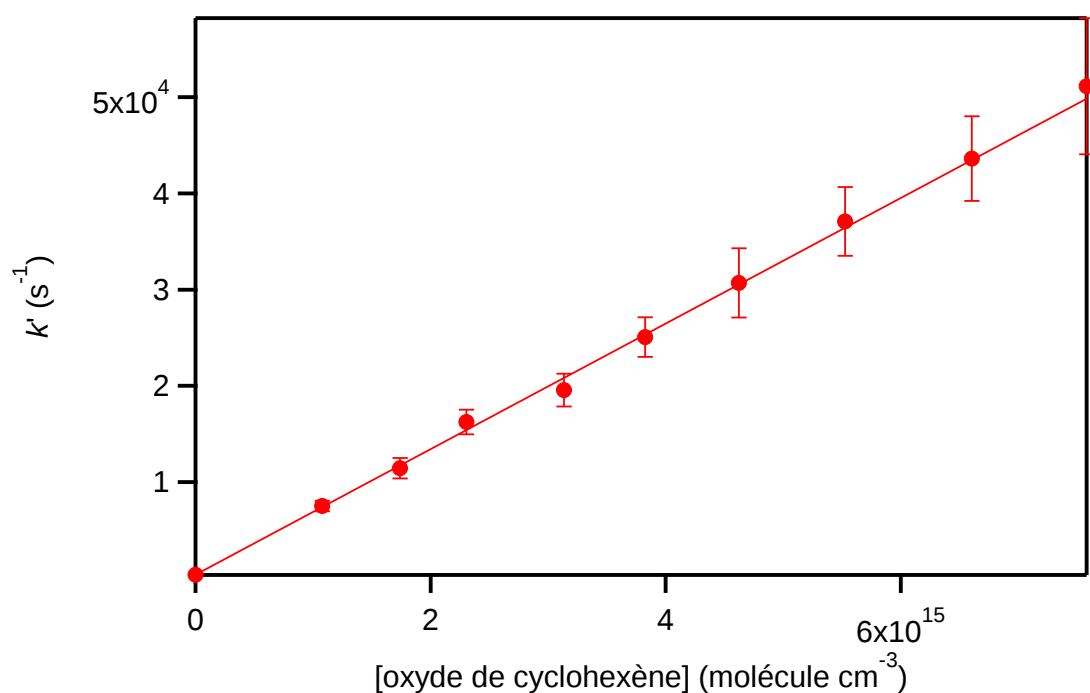


Figure III.16: Dépendance de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (k') en fonction de [Oxyde de cyclohexène] à 298 K obtenue dans le système PLP-FIL.

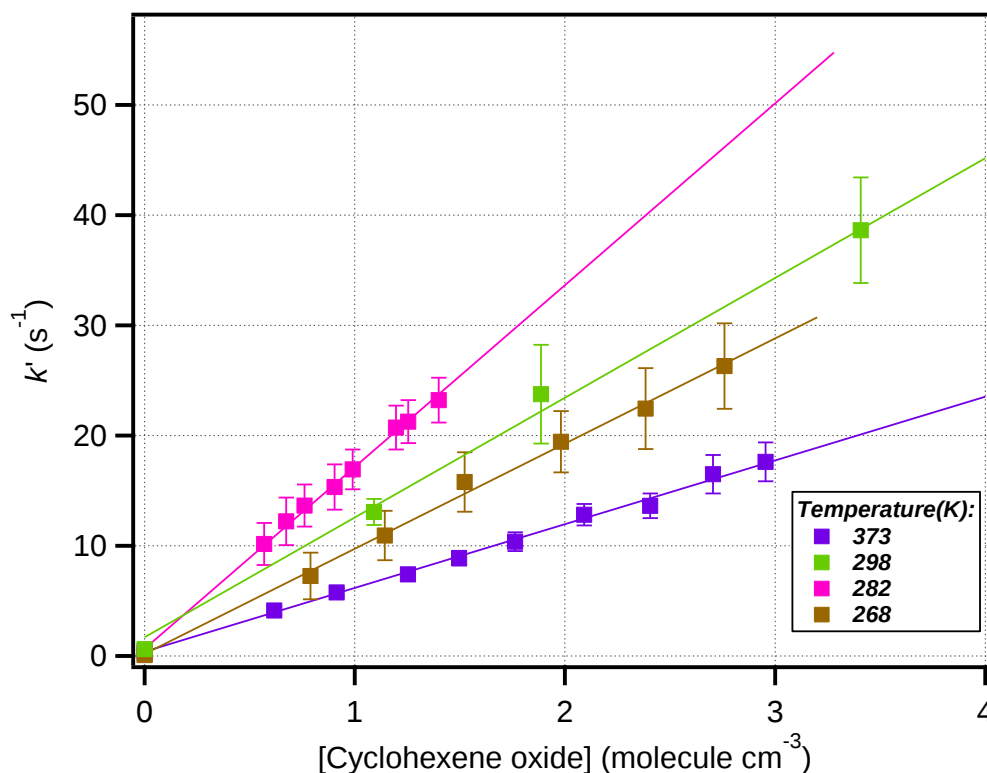


Figure III.17. Dépendance de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (k') en fonction de [oxyde de cyclohexène] à différentes températures obtenue dans le système PLP-FIL. Les barres d'erreur représentent les incertitudes statistiques de 2σ .

Tableau III.8: Résumé des résultats obtenus pour la réaction de l'oxyde de cyclohexène avec le radical OH par la PLP-FIL

T (K)	P (Torr)	k' range (s^{-1})	kd (s^{-1})	$k(T) \pm 2\sigma$ ($10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
373	100	4119 – 17606	479	$5,71 \pm 0,16$
358	100	3896 – 18745	327	$5,77 \pm 0,14$
338	100	3717 – 18208	505	$5,82 \pm 0,15$
335	100	4793 – 12777	516	$5,81 \pm 0,19$
308	100	6662 – 47311	305	$6,06 \pm 0,16$
298	100	7497 – 51156	366	$6,53 \pm 0,20$
298	100	7687 – 50778	360	$6,55 \pm 0,27$
285	100	10606 – 25135	245	$7,09 \pm 0,37$
281	100	8616 – 43355	235	$6,93 \pm 0,26$
282	100	10170 – 23206	207	$6,77 \pm 0,27$

278	100	7341 – 31951	127	7,14±0,26
274	100	6504 – 37165	210	7,32±0,23
268	100	7265 – 26307	85	7,71±0,54
273	100	7101– 23671	116	7,24±0,20
263	100	5328 – 22626	68	7,55±0,48
259	101	2793 – 9613	244	7,54±0,23
257	101	5029 – 11268	194	8,18±0,17
253	101	3263– 8857	158	8,70±0,34
251	101	2709 – 11179	164	8,47±0,39

b) Méthode relative : CSA

La constante de vitesse de la réaction du radical OH avec l'oxyde de cyclohexène a été déterminée en utilisant le 1-propanol comme composé de référence. La constante de vitesse pour le 1-propanol utilisée pour nos calculs est : $k(\text{OH}+1\text{-propanol}) = (5,84 \pm 0,58) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 293 K,[47]. La concentration initiale du précurseur nitrate de méthyle dans la chambre était comprise entre 235 et 424 ppm. La constante de vitesse de la réaction OH avec l'oxyde de cyclohexène obtenue est $k(\text{OH}+\text{CHEXO}) = (6,79 \pm 0,6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Un résumé des résultats obtenus pour la détermination de cette constante de vitesse est présenté dans le tableau III.9. La figure III.18 montre les données cinétiques relatives obtenues à partir de la réaction de CHEXO + OH avec le 1-propanol comme composé de référence.

Tableau III.9: Constantes de vitesse obtenues pour la réaction OH+ CHEXO avec la méthode relative dans la CSA.

[Oxyde de cyclohexène] $\times 10^{13} \text{ molécule/cm}^3$	Référence	$k/k_{\text{ref}} \pm \text{erreur}$	$k_{\text{ref}} \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
2,40	1-propanol	1,16±0,01	5,86±0,6	6,79±0,60
2,40	1-propanol	1,20±0,005	5,86±0,6	7,01±0,70

L'erreur, 2σ , était donnée par : $2\sigma = 2 \cdot (1/\sigma_{\text{ref}1}^2 + 1/\sigma_{\text{ref}2}^2 + \dots)^{-0.5}$, unité : $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Incertitudes calculées comme suit: $\sigma(k) = \frac{k}{k_{\text{ref}}} k_{\text{ref}} \sqrt{\left[\frac{\sigma_{k_{\text{ref}}}}{k_{\text{ref}}}\right]^2 + \left[\frac{\text{error}}{k}\right]^2}$

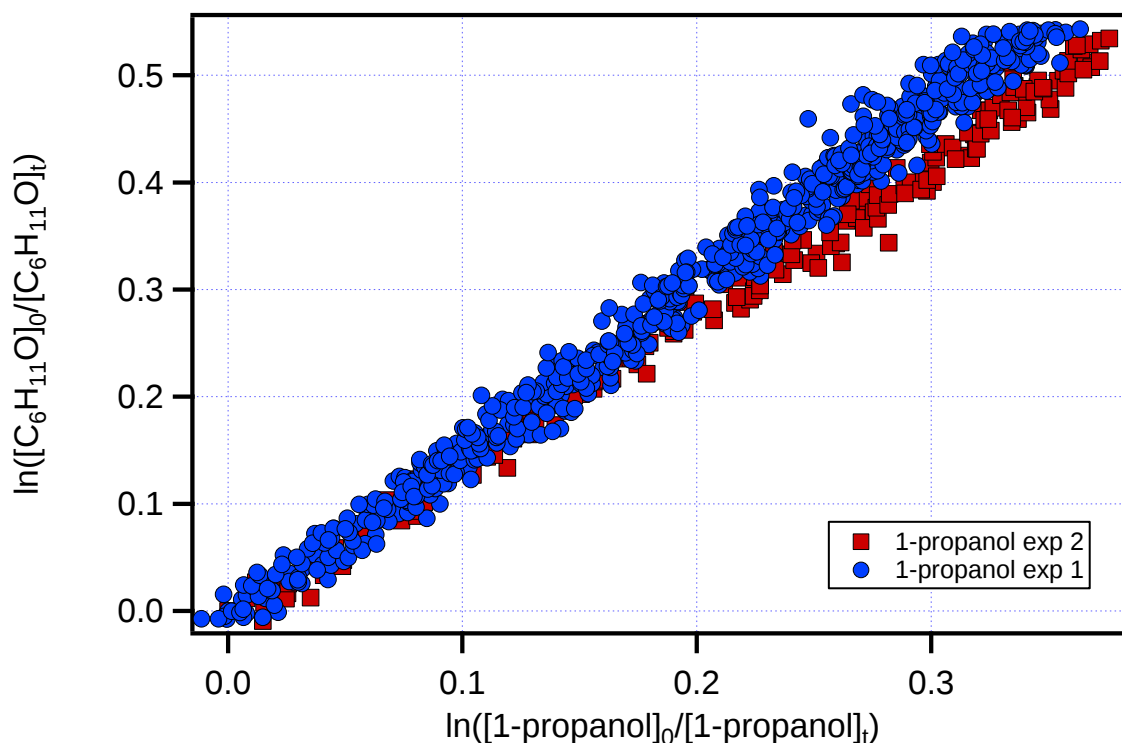


Figure III.18: Graphe des données cinétiques relatives obtenues à partir de la réaction de CHEXO+ OH en utilisant le 1-propanol comme composé de référence.

3. Dépendance en température

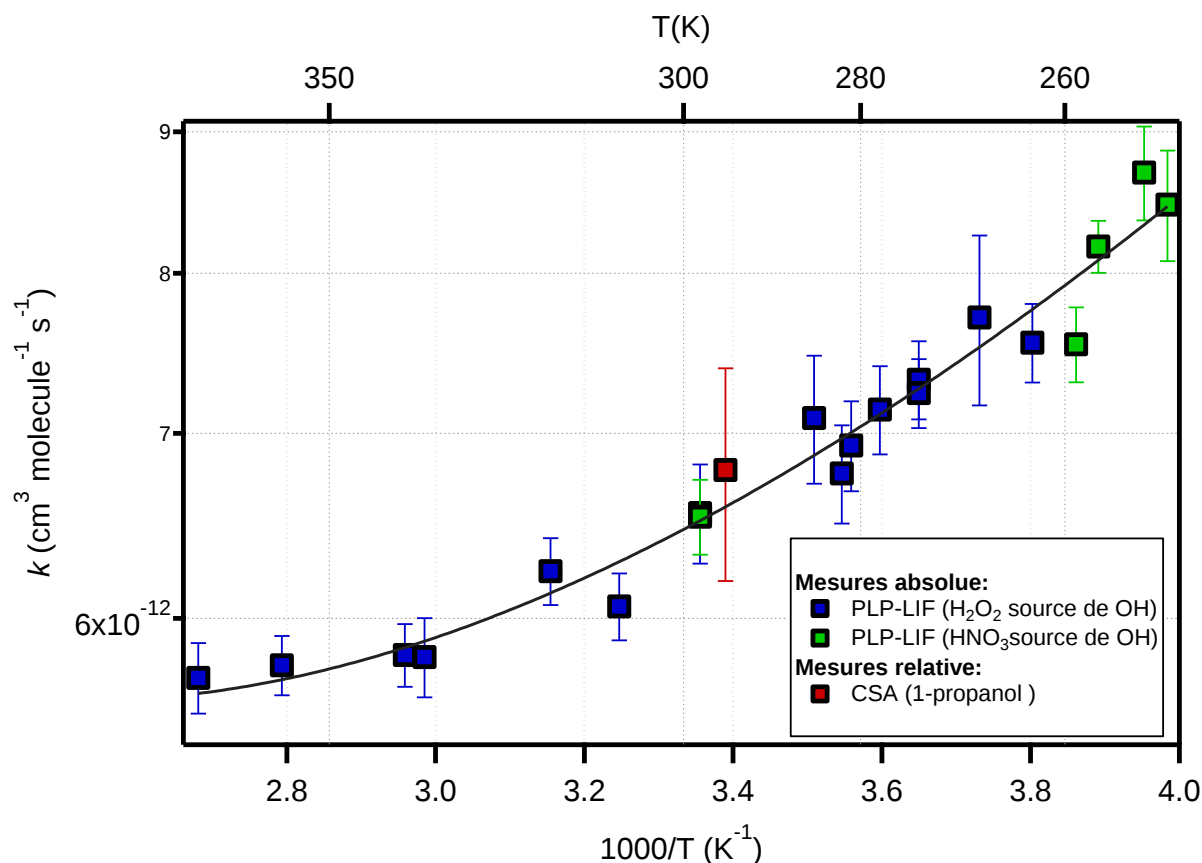
L'utilisation complémentaire des techniques de photolyse laser pulsé (PLP-FIL), et la chambre de simulation atmosphérique (CSA) nous a permis de déterminer les constantes de vitesse absolue et relative de la réaction de l'oxyde de cyclohexène avec les radicaux OH dans la gamme de température 263 - 373 K. Les valeurs obtenues par les deux techniques absolue et relative à température ambiante ($T = 298 \pm 2 \text{ K}$) sont en bon accord :

$$k_{\text{absolue}} = (6,55 \pm 0,27) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{relative}} = (7,00 \pm 0,65) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Figure III.19 : Diagramme d'Arrhenius montrant la dépendance en température de la constante de vitesse du radical OH + oxyde de cyclohexène. La ligne noire représente un ajustement d'Arrhenius modifié.

Comme nous l'avons mentionné pour le 1,2-époxybutane dans la partie précédente, il n'y a pas de mesures disponibles dans la littérature avec lesquelles nous pouvons comparer nos résultats, et pour l'oxyde de cyclohexène, les seules données des constantes de vitesse des



réactions de ce type de composés en phase gazeuse connues à ce jour sont celles de la réaction avec les atomes de chlore.[70]

La figure III.19 présente un diagramme d'Arrhenius montrant la dépendance de la constante de vitesse de la réaction de l'oxyde de cyclohexène avec le radical OH par rapport à la température. Une dépendance négative en fonction de la température est observée, avec une légère courbure vers les températures les plus élevées. Les analyses des données ont permis de

reproduire cette dépendance à partir d'une expression d'Arrhenius modifiée sur la plage de température de notre étude (T=251 - 373 K) :

$$k_1 = 7,20 \times 10^{-14} \exp\left(\frac{1349}{T}\right) \left(\frac{T}{300}\right)^{3,4}$$

Ces résultats sont qualitativement cohérents avec les réactions du radical OH avec d'autres époxydes ainsi qu'avec d'autres oxygénés, qui ont tendance à présenter une courbe et/ou une dépendance négative à la température en dessous de la température ambiante. Ceci suggère, comme discuté dans le chapitre précédent pour le cas du 1,2-époxybutane, que des complexes pré-réactifs peuvent faciliter ces réactions à basse température [71]. Ce qui reste incertain, c'est dans quelle mesure ces complexes augmentent la constante de vitesse globale par rapport aux mécanismes d'abstraction directe de l'hydrogène qui sont envisagés pour ces molécules.

4. Dépendance en température d'une variété d'époxydes et des alcanes correspondants

La figure III.20 présente la dépendance en température d'une variété d'époxydes avec les alcanes correspondants. D'après ce graphe, il est évident que pour une grande partie de la gamme de températures atmosphériques, les époxydes ont tendance à être moins réactifs que les alcanes équivalents. Comme discuté dans le chapitre précédent pour le 1,2-époxybutane, cette réduction de la réactivité est probablement liée à l'augmentation de l'énergie de dissociation des liaisons C-H adjacentes à la fonction époxyde. Cependant, à des températures plus basses, la constante de vitesse d'un époxyde avec OH peut être plus importante que celle de l'alcane correspondant. Ce phénomène peut s'expliquer par la stabilité accrue des complexes de van der Waals (vdW) liés à l'hydrogène, qui augmente à son tour la probabilité d'un effet tunnel quantique dans ces réactions, comme cela a été observé pour d'autres molécules oxygénées[62]. En outre, il existe d'autres possibilités, comme l'existence d'une barrière faible ou d'une réaction sans barrière vers les produits. Dans de telles circonstances, l'effet tunnel quantique peut ne pas contribuer à la constante de vitesse globale. Les barrières basses sont fréquemment rencontrées dans des conditions atmosphériques, comme l'addition électrophile du radical OH aux alcènes[72]. Des barrières basses sont également observées dans certaines réactions d'abstraction d'hydrogène, en particulier lorsque des liaisons C-H faibles sont présentes, comme c'est le cas de la réaction de OH + formaldéhyde [73]. Cependant, étant donné qu'il s'agit d'un mécanisme d'abstraction d'hydrogène, et compte tenu

du fait que la présence de la fonctionnalité oxirane est calculée pour augmenter la force de liaison dans les liaisons C-H voisines [67], nous favorisons l'hypothèse que les complexes vdW contribuent à augmenter la constante de vitesse globale à basse température par effet tunnel quantique.

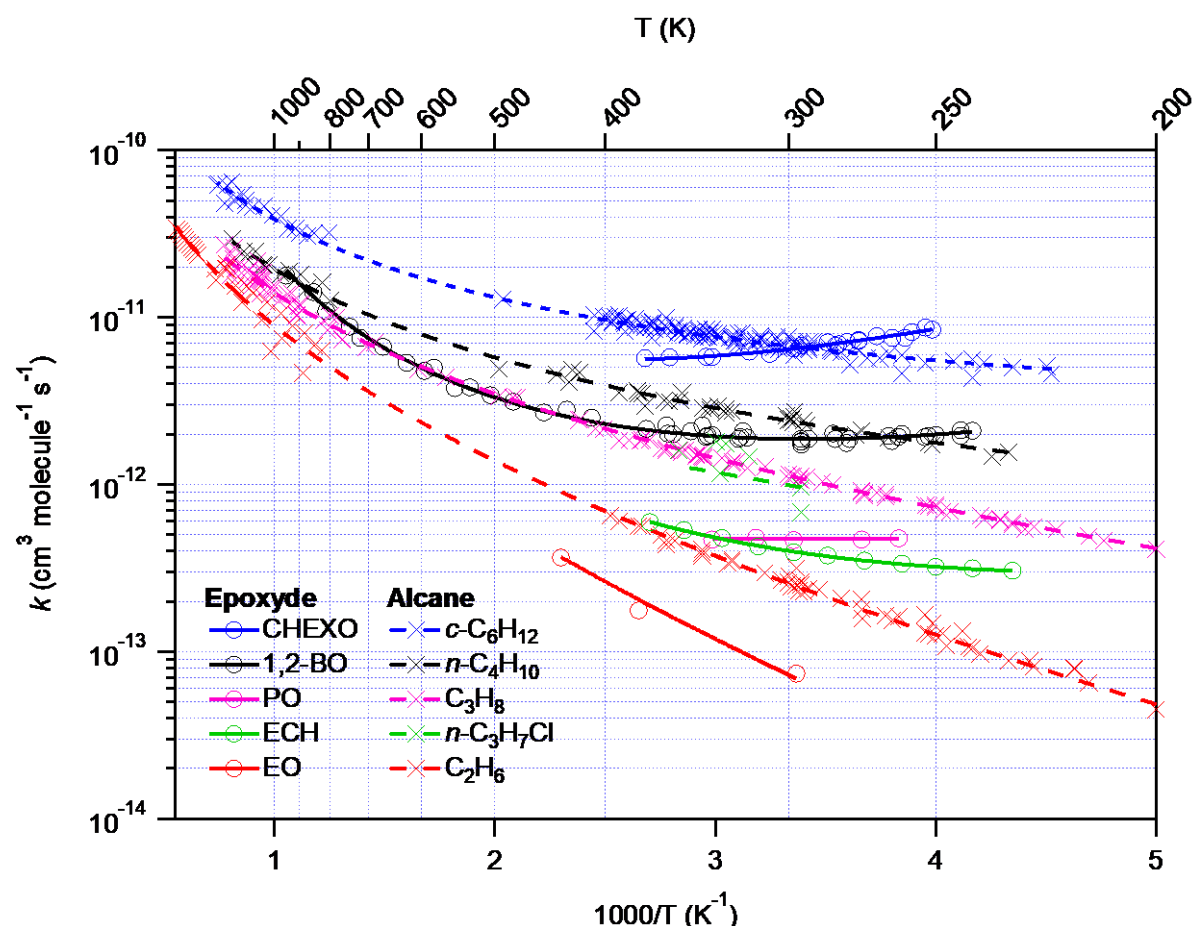


Figure III.20 : Comparaison entre les dépendances en température des époxydes et des alcanes correspondants entre 251 et 373K. Les époxydes sont abrégés comme suit : CHEXO (oxyde de cyclohexène), 1,2-BO (oxyde de 1,2-butylène), PO (oxyde de propylène), ECH (épichlorhydrine), EO (oxyde d'éthylène). Toutes les données cinétiques proviennent de la base de données de McGillen et al. (2020)[47].

La température à laquelle la constante de vitesse de la réaction de l'époxyde dépasse celle de son homologue alcane, après une extrapolation nécessaire, semble suivre l'ordre : oxyde de cyclohexène > 1,2-époxybutane > oxyde de propylène > épichlorhydrine > oxyde d'éthylène. Cet ordre suit également l'ordre de diminution du nombre de liaisons C-H contenues dans chacune de ces paires. Simultanément, on constate que la proportion par laquelle la constante de vitesse est diminuée devient plus faible lorsque le nombre de liaisons

C-H augmente. Ceci est intuitif, puisque la fraction des liaisons C-H adjacentes à l'époxyde (c'est-à-dire les sites les moins réactifs) diminue à mesure que le nombre total de liaisons C-H augmente, le corollaire étant que, pour les plus larges époxydes, la réactivité tendrait vers celle de l'alcane correspondant. En supposant que notre hypothèse est valide et que la constante de vitesse globale est affectée par les effets de tunnel quantique provoqués par les complexes vdW la durée de vie du complexe vdW influencera la manière dont la constante de vitesse est améliorée par les processus de tunnel. Cette durée de vie augmente lorsque la température (et l'énergie cinétique) diminue. Cependant, plusieurs autres facteurs peuvent influencer ce phénomène. Un exemple est l'énergie de liaison du complexe, qui sera largement dictée par la facilité avec laquelle une molécule forme des liaisons hydrogène avec le co-réactif radicalaire OH. Les acides carboxyliques, par exemple, forment des complexes particulièrement stables, qui résident dans un puits d'énergie potentielle de $\sim 33 \text{ kJ mol}^{-1}$ [64], et par conséquent, leurs constantes de vitesse de réaction avec OH ont tendance à être importantes, avec une dépendance négative prononcée en température, même à des températures élevées[65].

L'oxyde de cyclohexène est un contre-exemple intéressant, dans la mesure où il est purement cyclique au départ, ce qui devrait rendre la formation du complexe vdW plus favorable d'un point de vue énergétique. Un deuxième facteur contribuant à ce phénomène est que le cycle de l'oxirane est censé être hors du plan du cycle de C6, ce qui peut faciliter la participation du groupe CH₂ voisin dans un complexe de vdW. Ces deux facteurs représentent des raisons potentielles pour lesquelles le début de la dépendance négative à la température se produit à une température plus élevée pour la réaction (1) que pour les autres époxydes. Un autre effet peut provenir d'une augmentation du taux de relaxation vibratoire qui est possible pour les molécules de plus grande taille, ce qui expliquerait pourquoi la réaction de OH avec l'oxyde d'éthylène ne montre pas de dépendance négative en température dans la gamme où elle a été étudiée jusqu'à présent[74]. D'autres interprétations des profils d'Arrhenius en forme de U des époxydes sont possibles, comme c'est envisagée, par exemple, par la théorie modifiée de l'état de transition dans les systèmes avec des énergies d'activation négatives[75]. Cependant, en l'absence de calculs approfondis, nous ne pouvons pas évaluer s'il s'agit ou non d'une meilleure explication de nos résultats cinétiques par rapport aux complexes statistiques mentionnés ci-dessus.

5. Conclusion

Nous présentons les premières mesures cinétiques absolues de la réaction en phase gazeuse du radical OH avec l'oxyde de cyclohexène en fonction de la température entre 251 et 373 K. Ce travail permet d'étendre les connaissances générales sur la réactivité des époxydes vis-à-vis du radical OH. Nos résultats indiquent que la présence de la fonction époxyde dans l'oxyde de cyclohexène entraîne une augmentation de la constante de vitesse par rapport à l'alcane correspondant, le cyclohexane. Ceci suggère que le processus de perte dominant pour cet époxyde sera avec les oxydants atmosphériques tels que le radical OH, et que les réactions d'ouverture de cycle catalysées par les acides pour des époxydes plus grands et plus réactifs tels que celui-ci peuvent être de moindre importance.

Chapitre IV : Etudes cinétiques des réactions de OH avec SO₂ et CHF₂CH=CF₂

Ce chapitre reprend des résultats cinétiques obtenus dans le cadre d'autres projets dans lesquels j'ai participé. La première section du chapitre est consacrée à l'étude de la constante de vitesse du dioxyde de soufre avec le radical hydroxyle OH. Cette constante de vitesse a déjà fait l'objet de plusieurs études, mais l'originalité de cette étude est qu'elle est globale puisqu'elle a été effectuée en faisant varier de multiples paramètres tels que la température, la pression, et le gaz vecteur. Dans ce chapitre, seule la méthode absolue, en utilisant la technique de photolyse laser pulsé couplée à la fluorescence induite par laser PLP-FIL, est présentée.

La seconde section est dédiée à l'étude de la constante de vitesse de la réaction d'une hydrofluoro-oléfine(HFO) avec les radicaux OH. Cette étude a été réalisée en utilisant plusieurs radicaux à partir de plusieurs précurseurs à différentes températures en utilisant des techniques absolues et relatives. Les travaux présentés sont ceux de la constante de vitesse du $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CF}_2$ avec le radical OH obtenus par la méthode absolue avec la PLP-FIL.

IV.1 Etude cinétique de la réaction du radical hydroxyle OH avec le dioxyde du soufre

Introduction

Le dioxyde de soufre SO_2 est un précurseur de l'acide sulfurique, l'un des principaux composants des pluies acides. Il est produit par la combustion du charbon, du fioul et du gasoil (puisque ces combustibles contiennent du soufre), et dans l'oxydation des gaz sulfureux naturels, comme dans les éruptions volcaniques. Les panaches volcaniques, riches en cendres et en SO_2 , constituent un danger pour l'aviation. Le SO_2 peut être transformé en de minuscules particules de sulfate, appelées aérosols, qui peuvent modifier la composition des nuages et leur précipitation. Certains volcans très explosifs envoient le SO_2 dans la stratosphère, où il peut former des aérosols de sulfate qui persistent pendant de longues périodes et qui peuvent contribuer au changement climatique.[76]

Le dioxyde de soufre est l'une des espèces clés qui détermine le contenu en aérosols de la troposphère et de la stratosphère, et l'acide sulfurique gazeux H_2SO_4 a été identifié comme un précurseur clé dans le processus de nucléation en raison de sa faible pression de vapeur à une température atmosphérique typique.

Des recherches expérimentales et théoriques ont été largement menées pour étudier le mécanisme et la cinétique de la réaction $\text{OH} + \text{SO}_2$. [77–79]

Cette réaction a été étudiée en fonction de la température, de la pression, et des gaz vecteurs. Cette étude fera l'objet d'un article détaillé publié prochainement et ce qui est présenté ici n'en représente qu'une petite partie, c'est-à-dire les résultats obtenus en utilisant la technique absolue avec la PLP-FIL.

a) Conditions expérimentales

Mesures de la vitesse absolue par PLP-FIL

Au cours de cette étude, la constante de vitesse de la réaction $\text{OH} + \text{SO}_2$ a été mesurée dans une gamme de température de 219-374 K et une plage de pression entre 20-600 torr en utilisant l'hélium, l'argon, l'azote et l'oxygène comme gaz vecteurs. La réaction a été étudiée dans des conditions de pseudo-premier ordre avec les concentrations de SO_2 en fort excès $(0,19\text{--}4,64) \times 10^{14}$ molécules cm^{-3} par rapport à celles des radicaux OH $(4,3\text{--}59) \times 10^{10}$ molécules cm^{-3} . Les radicaux OH ont été générés par la photolyse du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , à 248 nm à l'aide d'un laser à excimère, et la concentration du radical OH a été suivie par FIL en utilisant un laser à colorant accordable, à la longueur d'onde d'excitation de 282 nm.

b) Résultats et discussion

Les profils de concentration du radical OH en fonction du temps de réaction en présence de différentes concentrations de SO_2 suivent une décroissance exponentielle de premier ordre, comme le montre l'exemple présenté dans la figure IV.1. Comme indiqué dans les études présentées dans le chapitre III, les valeurs de k_0' représentent la contribution de la réaction de OH avec H_2O_2 (utilisé comme précurseur de OH) et de diffusion à partir de la zone de détection.

Les conditions expérimentales et les valeurs des constantes de vitesse obtenues avec différents gaz vecteurs, températures, et pressions sont présentées dans les tableaux (IV.1, IV.2, IV.3, et IV.4). Les figures IV.3, IV.4, IV.5 et IV.6 montrent les données de la constante de vitesse en fonction de la pression et des différents gaz vecteurs et températures, obtenues dans ce travail et dans les études antérieures.

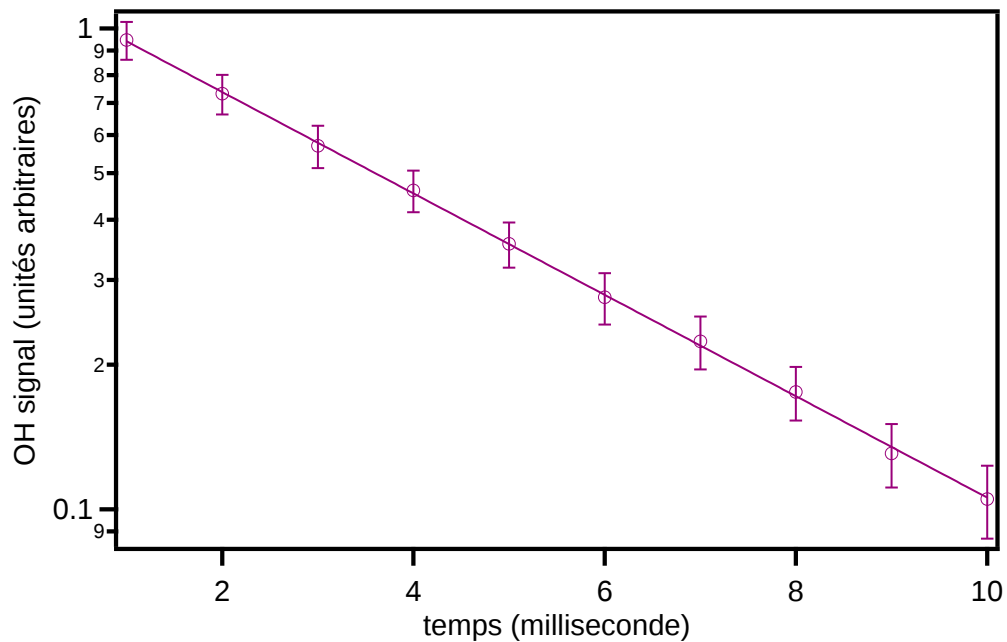


Figure IV.1: Profil de décroissance temporelle du signal de FIL en l'absence de réactif

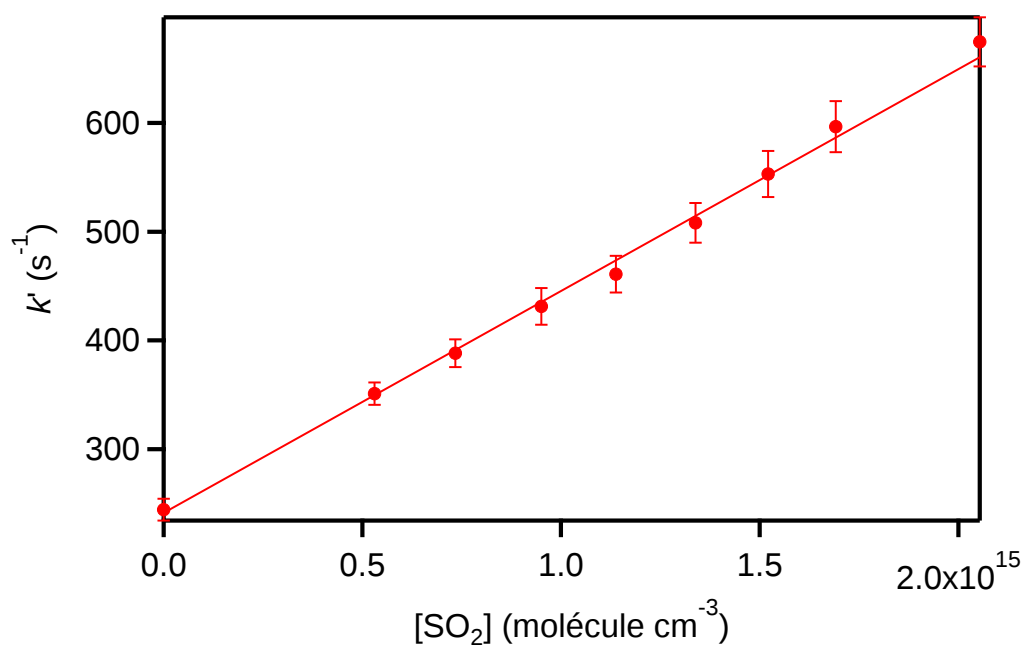


Figure IV.2: Réaction OH + SO₂ : tracé de k' en fonction de [SO₂], à T = 298 K, gaz vecteur hélium.

Tableau IV.1: Constantes de vitesse pour la réaction OH + SO₂ à différentes températures dans l'hélium.

T (K)	$k \pm 2\sigma$ (10 ⁻¹³ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	[He] (10 ¹⁸ molécules cm ⁻³)
219	2,50 ± 0,12	1,75
219	2,64 ± 0,14	2,22
219	3,68 ± 0,20	4,43
219	5,20 ± 0,22	8,84
219	5,92 ± 0,30	13,3
221	8,30 ± 0,35	26,2
245	6,43 ± 0,30	19,8
246	2,90 ± 0,33	3,97
246	2,01 ± 0,23	1,57
246	5,79 ± 0,42	15,7
246	2,70 ± 0,12	2,73
246	4,33 ± 0,25	7,71
246	5,18 ± 0,23	11,8
247	8,11 ± 0,41	23,6
251	4,99 ± 0,41	15,3
259	2,92 ± 0,33	5,90
260	1,83 ± 0,30	1,83
260	2,84 ± 0,12	3,90
260	4,27 ± 0,32	11,1
260	2,34 ± 10 ⁻¹³	3,30
260	1,89 ± 0,22	1,31
262	3,86 ± 0,84	14,7
298	2,04 ± 0,21	3,19
298	2,66 ± 0,21	6,54
298	8,26 ± 0,16	1
298	1,36 ± 0,1	1,60
298	3,08 ± 0,26	9,77
298	4,03 ± 0,23	12,9
298	3,99 ± 0,34	16,2
368	2,36 ± 0,20	10,5
368	2,53 ± 0,22	13,1
371	2,14 ± 0,20	9,09
372	9,73 ± 0,25	1,76
372	2,07 ± 0,16	7,07
373	8,20 ± 0,13	1,30
373	1,03 ± 0,10	2,64
373	1,46 ± 0,11	5,10
373	2,25 ± 0,41	7,71

Tableau IV.2: Constantes de vitesse pour la réaction OH + SO₂ à différentes températures dans N₂.

T (K)	$k \pm 2\sigma$ (10 ⁻¹³ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	[N ₂] (10 ¹⁸ molécules cm ⁻³)
220	6,33 ± 1,00	2,19
223	7,84 ± 1,7	4,30
249	3,94 ± 0,31	1,17
249	5,06 ± 0,30	1,95
249	6,20 ± 0,40	3,86
250	10,3 ± 0,84	11,6
261	5,66 ± 2,61	1,85
261	2,47 ± 2,00	1,00
261	2,95 ± 0,60	1,09
261	3,86 ± 4,16	2,42
261	6,13 ± 0,53	3,68
261	7,61 ± 0,74	7,46
261	3,48 ± 0,27	1,07
261	4,03 ± 0,30	1,83
261	11,2 ± 1,05	14,8
262	10,2 ± 1,08	11,10
297	6,55 ± 0,44	10,10
297	7,54 ± 0,60	12,8
297	8,49 ± 1,00	16,4
297	3,85 ± 0,35	3,14
297	9,33 ± 1,00	19,5
298	2,54 ± 0,36	1,63
298	3,16 ± 1,00	3,22
298	2,12 ± 0,36	0,67
298	2,29 ± 0,36	1,12
298	5,98 ± 1,09	6,47
298	3,32 ± 1,00	2,10
298	3,87 ± 0,70	3,25
298	5,29 ± 0,55	4,86
369	4,14 ± 0,47	10,40
369	4,85 ± 0,70	13,10
370	3,64 ± 0,34	7,81
372	3,21 ± 0,18	5,28
373	1,95 ± 0,18	2,47
373	1,08 ± 0,42	1,17

Tableau IV.3: Constantes de vitesse pour la réaction OH + SO₂ à différentes températures dans l'oxygène.

T (K)	$k \pm 2\sigma$ (10 ⁻¹³ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	[O ₂] (10 ¹⁸ molécules cm ⁻³)
221	3,88 ± 2,10	1,75
238	3,48 ± 1,00	1,63
241	6,48 ± 2,00	8,09
248	5,69 ± 1,00	3,92
253	7,57 ± 2,12	11,5
254	9,75 ± 2,33	15,3
257	1,05 ± 2,7	18,7
296	6,98 ± 1,00	13,1
296	8,90 ± 2,42	19,6
297	2,15 ± 0,44	1,66
298	3,63 ± 1,00	3,16
298	5,15 ± 0,54	6,63
298	5,94 ± 0,72	9,72
298	6,57 ± 1,09	16,2
369	4,37 ± 1,07	13,1
371	4,39 ± 1,63	15,6
372	3,75 ± 1,00	10,4
373	1,70 ± 0,50	2,59
373	2,89 ± 0,66	5,22
373	3,47 ± 0,72	7,83
373	1,13 ± 0,43	0,80
373	1,11 ± 0,44	1,26
374	1,31 ± 0,60	1,79

Tableau IV.4: Constantes de vitesse pour la réaction OH + SO₂ à différentes températures dans l'argon.

T (K)	$k \pm 2\sigma$ (10 ⁻¹³ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	[Ar] (10 ¹⁸ molécules cm ⁻³)
258	3,42±0,15	3,75
259	5,49±0,28	7,46
265	5,53±0,44	11,0
266	6,74±0,35	14,6
267	7,76±0,43	18,3
269	7,58±0,42	21,5
296	4,28±0,21	9,76
297	4,81±0,21	13,0
297	4,97±0,26	16,2
298	1,25±0,30	1,66
298	1,99±0,4	3,32
298	3,24±0,50	6,48
298	3,93±0,65	9,69
298	4,55±1,00	13,0
298	4,96±1,00	16,1
298	1,02±0,23	1,06
298	2,11±0,32	2,58
298	2,23±0,13	3,23
298	3,06±0,18	6,45
298	5,96±0,30	19,3
348	1,00±0,52	1,41
348	1,61±0,21	4,21
348	2,65±1,00	8,31
348	1,27±0,22	2,82
348	2,96±1,00	11,1
350	1,88±0,55	5,52
359	2,46±1,00	10,8
362	2,19±1,00	7,99
367	1,94±0,62	5,26
367	3,50±0,21	15,8
368	1,74±0,50	5,29
368	3,12±0,2	1,31
370	2,76±0,18	10,4
372	1,11±0,16	2,60
372	1,97±0,16	5,29
372	2,27±0,2	7,81
373	0,83±0,65	0,80
373	2,96±1,00	1,32
373	1,35±0,23	2,62
373	1,26±0,28	2,63

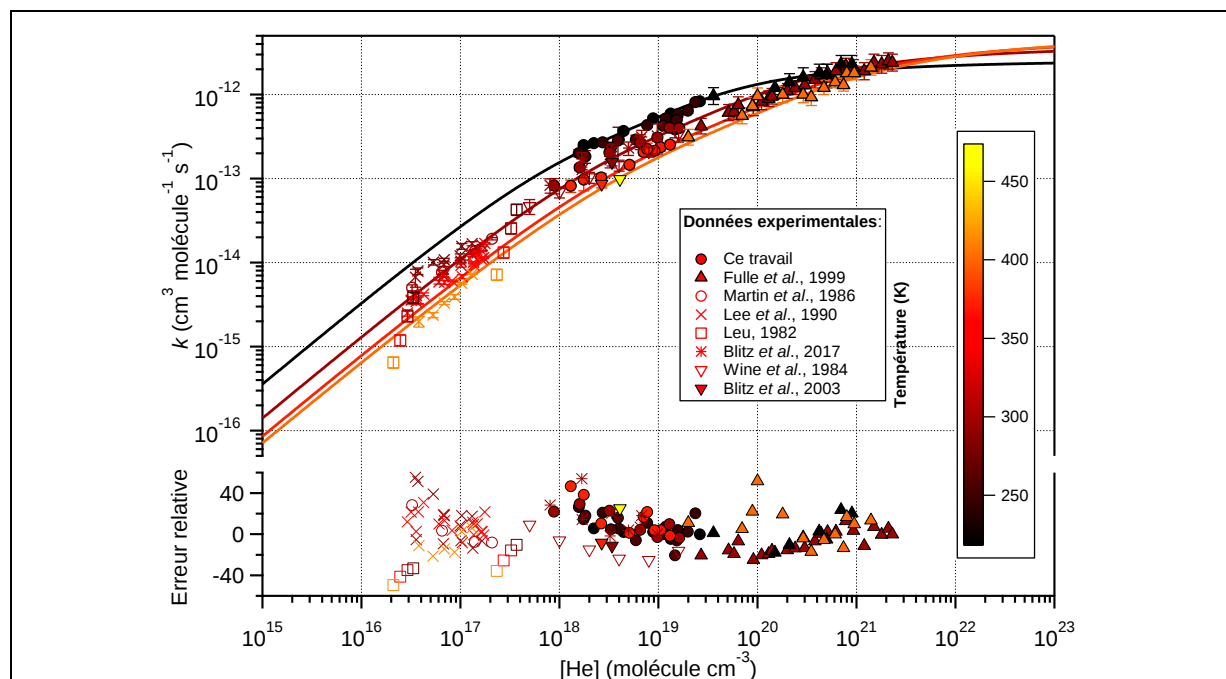


Figure IV.3: Comparaison avec la littérature de la constante de vitesse de la réaction $\text{OH}+\text{SO}_2$ étudiée avec l'hélium comme gaz vecteur pour différentes températures.

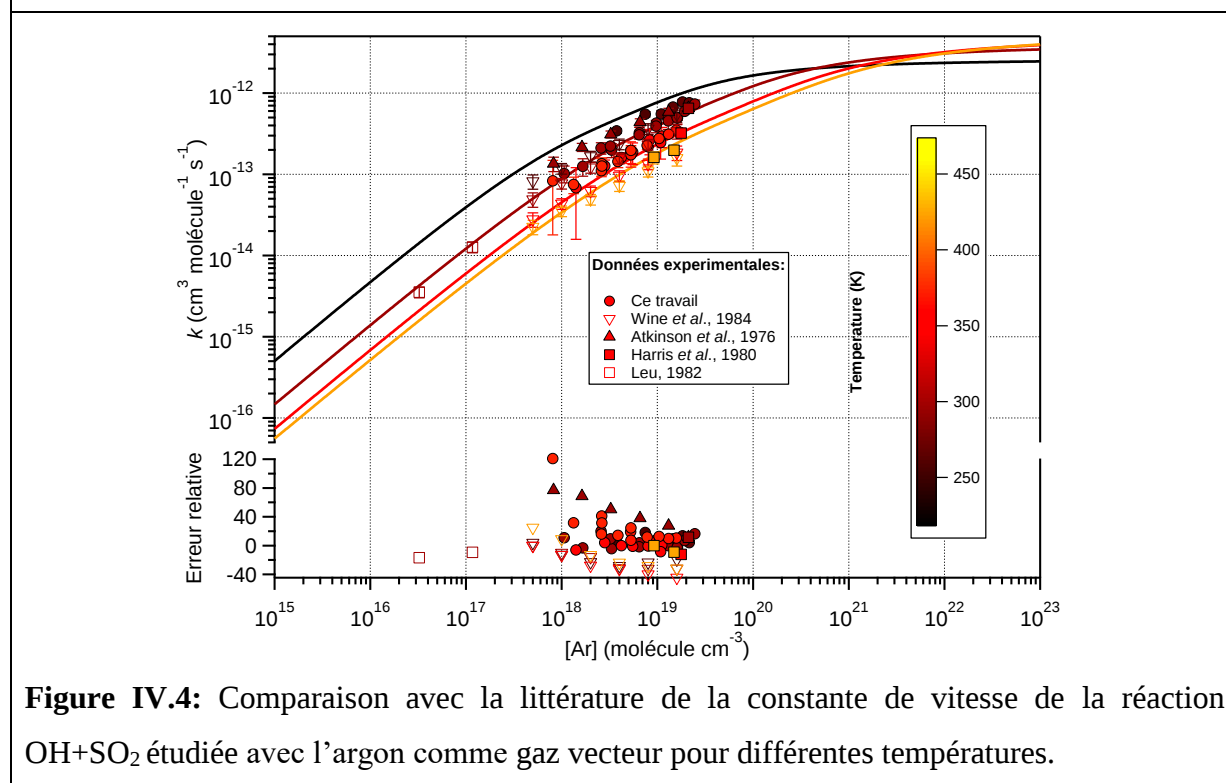


Figure IV.4: Comparaison avec la littérature de la constante de vitesse de la réaction $\text{OH}+\text{SO}_2$ étudiée avec l'argon comme gaz vecteur pour différentes températures.

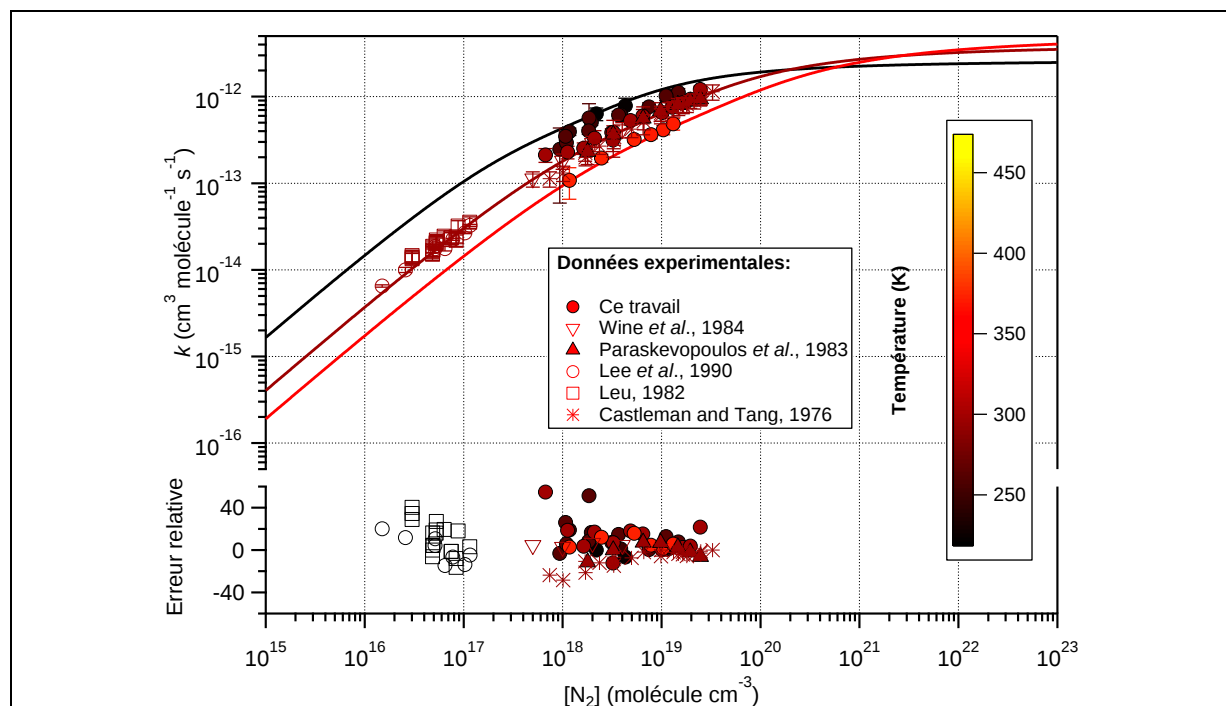


Figure IV.5: Comparaison avec la littérature de la constante de vitesse de la réaction $\text{OH}+\text{SO}_2$ étudiée avec l'azote comme gaz vecteur pour différentes températures.

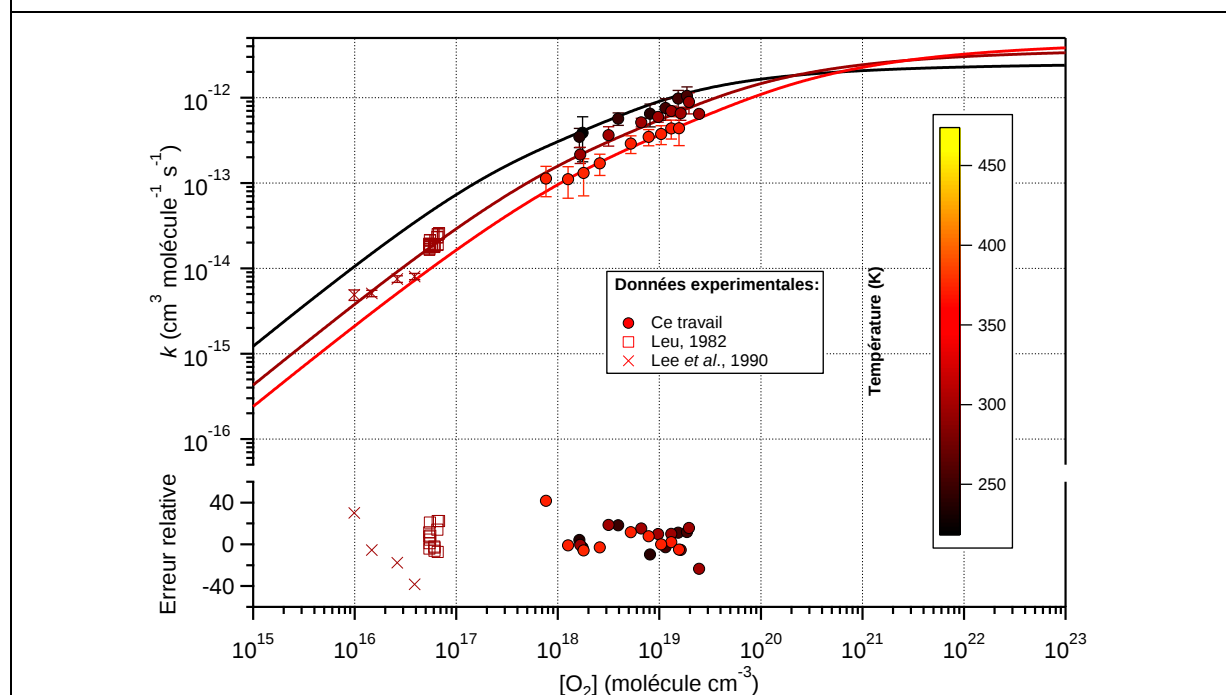


Figure IV.6: Comparaison avec la littérature de la constante de vitesse de la réaction $\text{OH}+\text{SO}_2$ étudiée avec l'oxygène comme gaz vecteur pour différentes températures.

Sur la figure IV.3, on constate que plusieurs auteurs ont travaillé avec l'hélium comme gaz vecteur à différentes températures et pressions. En comparant notre étude avec la littérature, on observe un bon accord avec Blitz et al.,[77] et Full et al.,[79], qui ont étudié cette réaction en utilisant la technique photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser .

Par contre les données obtenues en réacteur à écoulement à basse pression de Yu et al., Leu et al, et Martin et al.[80–82] sont en fort désaccord. Ces divergences entre les résultats à différentes pressions et températures seront discutées plus en détail dans l'article qui va être publié prochainement.

Des mesures de la constante de vitesse de la réaction du radical OH avec SO₂, avec l'argon comme gaz vecteur, ont été publiées par Wine et al. et Atkinson et al. [78,83]. Les résultats, qui ont été obtenus dans la même gamme de pression de température que ce travail, sont en parfait accord avec nos résultats comme le montre la figure IV.4.

La plupart des résultats de la littérature qui ont été obtenus dans la gamme de température de 220 à 373K en prenant N₂ comme gaz vecteur, sont aussi en très bon accord avec nos résultats comme le montre la figure IV.5.[78,84,85]

D'après la figure IV.6, on constate qu'il y a seulement deux études dans la littérature qui ont utilisé O₂ comme gaz vecteur à une température ambiante 298K. On peut donc considérer que notre étude est la première étude de ce type à différentes températures avec l'oxygène comme gaz vecteur.

Conclusion

La réaction OH + SO₂, qui dépend de la pression et de la température, a été étudiée à de nombreuses reprises depuis que son importance a été reconnue dans les années 1970 [86]. Cependant, des publications récentes ont remis en cause une grande partie des données antérieures, en particulier dans des conditions pertinentes pour la chimie atmosphérique.

Dans cette étude, nous avons effectué une vaste série de mesures dans des conditions expérimentales qui n'ont jamais été utilisées auparavant. Lorsque nos résultats peuvent être comparés à des mesures antérieures, nous constatons un bon accord général avec la littérature. Il existe néanmoins un désaccord avec une détermination expérimentale moins directe que la nôtre dont les raisons ne sont pas clairement établies. Cependant, notre étude utilisant de nouvelles méthodologies, notre couverture étendue de nouvelles conditions expérimentales, et notre cohérence avec la grande majorité des mesures antérieures indiquent que nous avons réduit le niveau d'incertitude sur la constante de vitesse de la réaction OH + SO₂ et ce sur un large domaine de température et de pression.

IV.2 Etude cinétique de la réaction du radical hydroxyle OH avec des hydrofluorooléfines

Les hydrofluorooléfines (HFO) sont considérées comme des substituts potentiels des hydrofluorochlorocarbures (HCFC) pour un certain nombre d'applications, comme des agents d'expansion dans les mousses de polyuréthane, les réfrigérants dans les unités de climatisation et les propulseurs d'aérosols. La présence d'une double liaison C=C devrait augmenter leur réactivité vis-à-vis des oxydants atmosphériques, ce qui se traduit par une durée de vie troposphérique beaucoup plus courte que celle des HCFC, limitant ainsi leur accumulation dans l'atmosphère.

Une fois émis dans l'atmosphère, les HFOs réagissent avec le principal oxydant de la troposphère, le radical hydroxyle (OH). Dans ce travail, la constante de vitesse (k_{OH}) de la réaction de CHF₂CH=CF₂ (HFO-1234zc) avec les radicaux OH en fonction de la température (223-373 K) et de la pression (100 Torr) a été déterminée par la technique de photolyse laser pulsée-fluorescence induite par laser.

a) Conditions expérimentales

Les mesures cinétiques de la réaction des radicaux OH avec CHF₂CH=CF₂, ont été effectuées sur la plage de température (223-373) K, à une pression de 100 Torr, en utilisant H₂O₂ et HNO₃ comme précurseurs du radical OH, et l'hélium(He) et l'argon(Ar) comme gaz vecteurs. Les radicaux OH sont produits par photolyse de précurseurs (H₂O₂ et HNO₃) en utilisant un laser excimer à 248nm. Les expériences ont été réalisées dans des conditions de pseudo-premier ordre avec une concentration de HFO-1234zc en fort excès par rapport à celle des radicaux OH ($[CHF_2CH=CF_2]_0 \gg [OH]_0$), avec $[CHF_2CH=CF_2] = (0,35-4,24) \times 10^{13}$ molécules cm⁻³, et $[OH] = 1,28 \times 10^{11}$. Les différentes réactions mises en jeu sont les suivantes :



$k_{\text{OH-HFO-1234zc}}$, $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$, k_{diff} sont respectivement, les constantes de vitesse des réactions du radical OH avec HFO-1234zc, H_2O_2 et la perte par diffusion. Les profils de concentration de OH en fonction du temps de réaction suivaient une loi de vitesse exponentielle simple selon :

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 \exp(-k't)$$

$$\text{où } k' = k [\text{HFO-1234zc}] + k'_0$$

où k'_0 est la vitesse de décroissance de premier ordre de l'oxydant en l'absence de HFO-1234zc, et $k_{\text{HFO-1234zc}}$ la constante de vitesse de la réaction du radical hydroxyle avec HFO-1234zc.

A une pression et une température données, la constante de vitesse k est obtenue en traçant la constante de vitesse de pseudo-premier ordre en fonction des concentrations de HFO-1234zc. Le tableau IV.5 présente les conditions expérimentales utilisées dans notre travail.

Tableau IV.5 : Conditions expérimentales pour la réaction de HFO-1234zc avec le radical OH				
T (K)	Précurseur	Gaz vecteur	$[\text{OH}]_0$ (10^{10} molécules cm^{-3})	$[\text{HFO}]$ $\times (10^{13}$ molécules $\text{cm}^{-3})$
223	HNO_3	He	10,1	4,96–46,56
230	HNO_3	He	13,1	5,14–43,98
240	HNO_3	He	12,3	3,33–32,99
245	HNO_3	He	7,8	5,52–41,25
250	HNO_3	He	14,2	5,98–41,1
260	HNO_3	He	11,6	4,3–38,97
260	HNO_3	He	5,4	4,39–40,15
262	H_2O_2	Ar	3,2	4,27–39,03
285	H_2O_2	Ar	4,0	2,61–34,31
298	H_2O_2	He	23,8	3,92–35,52
298	HNO_3	He	13,5	3,91–35,14
298	HNO_3	He	19,1	4,77–43,28
323	HNO_3	Ar	1,9	4,17–31,9
327	H_2O_2	Ar	30,6	7,51–25,33
331	H_2O_2	He	20,6	3,25–30,95
346	H_2O_2	He	16,4	4,07–30,27
353	HNO_3	Ar	1,7	3,53–29,1
358	H_2O_2	He	17,6	3,67–28,24
373	H_2O_2	He	15,8	2,84–27,67
373	HNO_3	He	23,4	3,7–27,94
373	H_2O_2	Ar	1,7	3,23–27,74

b) Résultats et discussion

La HFO présentée dans ce chapitre a été étudiée avec différentes techniques, seuls les résultats obtenus par la technique PLP-FIL sont présentés ici. D'autres études avec différents radicaux, vont être par la suite réalisées et feront l'objet d'une autre thèse. L'ensemble de ces résultats seront publiés conjointement avec des collègues de l'Université de Crète ultérieurement. Les constantes de vitesse de réaction obtenues aux différentes températures sont listées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6: Résultats obtenus et conditions expérimentales pour la réaction de HFO-1234zc avec le radical OH

T (K)	P (Torr)	k' (s ⁻¹)	$k(T)$ (10 ⁻¹² cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)
223	101	286–1877	4,03
230	101	292–1731	3,77
240	101	183–952	3,41
245	100	199–1390	3,27
250	101	266–1441	3,20
260	100	237–1278	3,12
260	100	172–1164	2,87
262	100	162–1131	2,79
285	101	156–942	2,59
298	101	195–983	2,48
298	100	197–965	2,49
298	101	290–1573	2,70
323	101	124–738	2,30
327	101	737–1205	2,45
331	101	165–805	2,25
346	100	156–717	2,16
353	101	108–667	2,11
358	100	146–707	2,14
373	100	130–633	2,06
373	101	159–665	1,93
373	101	82–558	1,97

La figure IV.7 illustre un exemple de représentation de k' en fonction de la concentration du réactif utilisée pour la détermination du k_{OH} . Les incertitudes sur les constantes de vitesse correspondent à deux fois l'écart-type (± 2).

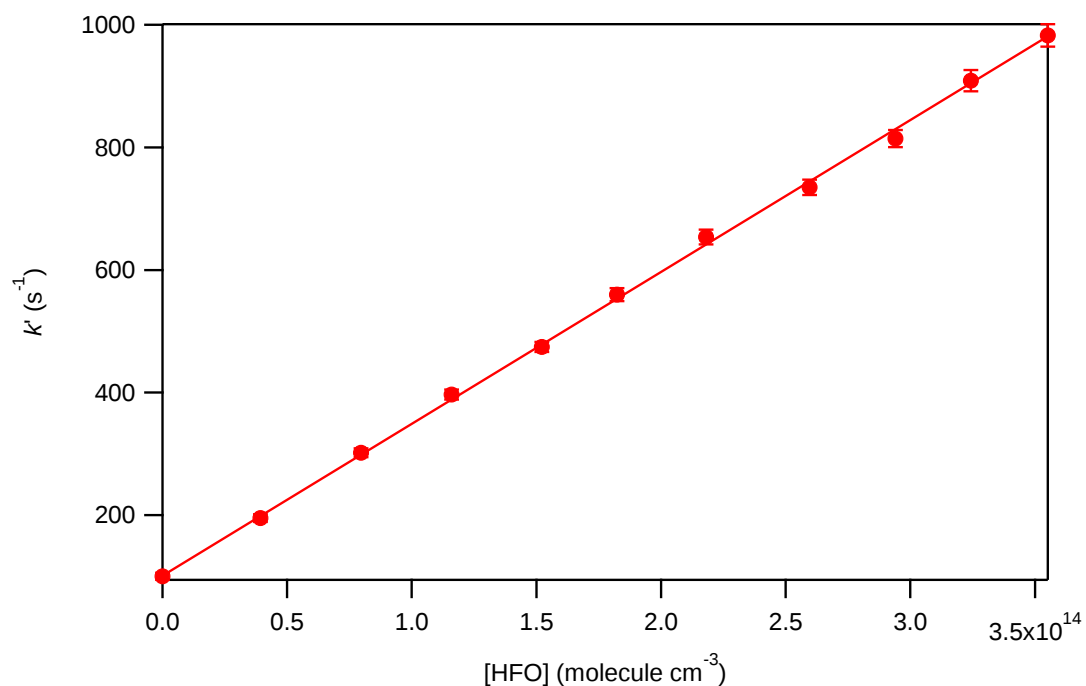


Figure IV.7 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (k') en fonction de [HFO-1234zc] à 298 K.

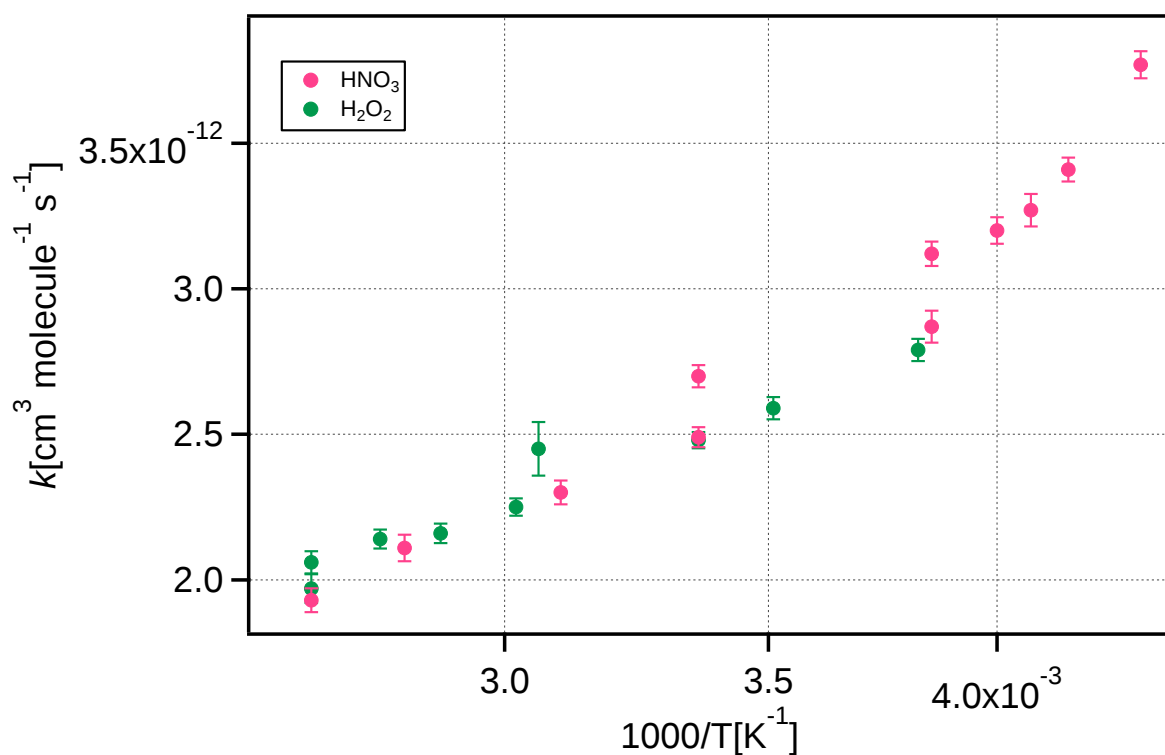


Figure IV.8 : Diagramme d'Arrhenius illustrant la dépendance en température de la constante de vitesse de la réaction OH + HFO-1234zc.

Pour évaluer l'effet de la température sur la constante de vitesse, l'équation d'Arrhenius a été utilisée. Ainsi, en représentant k_{OH} en échelle logarithmique en fonction de $1/T$ (Figure IV.8), on constate que la variation de k_{OH} en fonction de la température suit un comportement qui ne suit pas la loi d'Arrhenius. D'après la courbe, on observe une dépendance négative de k_{OH} par rapport à la température dans la plage de $T = 223 - 373K$, c'est-à-dire que la constante de vitesse augmente avec la diminution de la température. Les calculs de dépendance en température des constantes de vitesse ainsi que la comparaison avec d'autres composés HFO en utilisant la méthode SAR, fait l'objet d'un autre travail en cours dans le cadre d'une thèse.

Conclusion

La durée de vie atmosphérique (τ) du composé $CHF_2CH=CF_2$ par rapport à la réaction avec OH peut être estimée à partir de la connaissance de la constante de vitesse de la réaction avec OH et la concentration de OH qui sont respectivement $k(CHF_2CH=CF_2 + OH) = 2,48 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K et $[OH] = 1 \times 10^6 \text{ molécules cm}^3$. [12]

$$\tau = 1/(k \times [OH])$$

Ce calcul nous permet d'estimer une durée de vie de $CHF_2CH=CF_2$ de l'ordre de 5 jours. Ceci signifie que ce composé est éliminé relativement rapidement de l'atmosphère. Cependant, comme c'est le cas pour d'autres composés fluorés insaturés, la dégradation atmosphérique de $CHF_2CH=CF_2$ peut conduire à la formation de composés fluorés oxygénés comme les acides ayant un impact néfaste sur la qualité de l'air et les écosystèmes.

Chapitre V : Implications atmosphériques

L'impact atmosphérique d'un composé organique volatil est directement lié à la durée de son séjour dans l'atmosphère et aux polluants secondaires qu'il peut générer au cours de sa dégradation. Il est donc important de connaître sa principale voie d'élimination atmosphérique.

D'une manière générale, les composés organiques volatils oxygénés (COVOs) présents dans l'atmosphère comme ceux étudiés ici peuvent être éliminés par différents processus physico-chimiques tels que:

- Réactions de dégradation via les radicaux OH, les radicaux NO₃, l'ozone ou les atomes de Cl.
- Photolyse par le rayonnement solaire.
- Dépôt sec ou humide.

V.1 Durée de vie des composés dans l'atmosphère

La durée de vie dans l'atmosphère d'une espèce chimique est une mesure de la durée de résidence de l'espèce dans l'atmosphère avant son élimination. En calculant la durée de vie, on peut estimer la distribution de l'espèce puisqu'elle est liée aux temps de mélange atmosphérique qui dépendent fortement de la hauteur de la couche limite. Le mélange vertical dans la troposphère prend environ une semaine, tandis que le mélange horizontal prend environ un an. Le mélange entre différentes couches atmosphériques, par exemple entre la troposphère et la stratosphère, peut prendre encore plus de temps en raison de l'inversion de température dans la stratosphère, ce qui fait que seules les espèces à longue durée de vie peuvent être transportées dans la stratosphère.

L'un des processus d'élimination les plus importants dans la troposphère est la réaction avec le radical hydroxyle (OH) qui est généralement considéré comme le principal oxydant des hydrocarbures.[12]

V.2 Estimation de la durée de vie dans la troposphère

La durée de vie d'un composé organique volatil(COV) dans la troposphère dépend sa réactivité vis-à-vis des différents processus de dégradation troposphérique. L'équation ci-dessous permet d'estimer la durée de vie troposphérique totale d'un COV à partir des constantes de vitesse de premier ordre de chacun des processus de dégradation.

$$\tau_{\text{Total}} = \frac{1}{\sum_X k_X[X] + \sum_Y k_Y[Y] + J + k_{\text{DH}} + k_{\text{DS}} + \dots}$$

où :

- k_X ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) est la constante de vitesse bimoléculaire pour une réaction homogène donnée en phase gazeuse du COV avec l'oxydant troposphérique X ($X = \text{OH}, \text{Cl}, \text{O}_3$ ou NO_3).

- k_Y ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) est la constante de vitesse pour une réaction hétérogène donnée de COV.

- $[X]$ et $[Y]$ (molécule cm^{-3}) sont les concentrations troposphériques moyennes des espèces réagissant avec le COV.

- J (s^{-1}) est la constante de vitesse du processus de photolyse.

- k_{DH} (s^{-1}) est la constante de vitesse du processus de dépôt humide.

- k_{DS} (s^{-1}) est la constante de vitesse du processus de dépôt sec.

L'estimation des durées de vie des deux COVOs étudiés dans ce travail a été déterminée en supposant que ce sont les réactions avec les oxydants en phase gazeuses qui constituent les processus prépondérants qui contrôlent leur dégradation dans l'atmosphère. En effet, les époxydes étudiés ne subissent pas de perte par photolyse (car ils n'absorbent pas dans la région actinique). Les constantes de vitesses déterminées dans ce travail peuvent être exploitées pour calculer le temps de vie atmosphérique de deux ces composés avec le radical OH.

Par conséquent, la durée de vie troposphérique de ces espèces chimiques est donnée par l'équation :

$$\tau = \frac{1}{\sum [\text{oxydant}] k_x}$$

Et pour ce travail, en considérant la durée de vie par rapport au radical OH :

$$\tau = \frac{1}{[\text{OH}] k_{\text{OH}}}$$

Les concentrations des oxydants dans la troposphère varient de manière significative avec l'heure de la journée, la latitude, la saison, etc. La concentration moyenne sous 24 heures du radical OH, utilisée pour déterminer la durée de vie troposphérique du 1,2-époxybutane et de l'oxyde de cyclohexène étudiés dans ce travail est $[OH] = 2 \times 10^6$ radicaux cm^{-3} . [12]

Ainsi, la durée de vie déterminée pour la réaction du 1,2-époxybutane avec le radical hydroxyle OH, en prenant notre constante de vitesse de réaction à température ambiante de $1,93 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, est donc d'environ 3 jours.

De même, la durée de vie déterminée pour la réaction de l'oxyde de cyclohexène avec le radical hydroxyle OH, en prenant notre constante de vitesse de réaction à température ambiante de $6,55 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, est donc d'environ 1 jour.

Lorsqu'elle est oxydée, cette molécule bicyclique devrait (par analogie avec le devenir atmosphérique des radicaux cyclohexylperoxy/ cyclohexylalkoxy) conduire à des produits à cycle ouvert. [87] Ces derniers ont une capacité accrue à former des espèces oxygénées multifonctionnelles qui peuvent contribuer aux aérosols organiques secondaires.

La réactivité des époxydes étudiés vis-à-vis de OH, NO_3 et l'O_3 n'a pas été étudiée auparavant. Seule la réactivité avec les atomes de chlore a été étudiée par Tovar et al (2021), [70].

Tovar et al. (2021) ont déterminé k_{Cl} pour les deux époxydes étudiés dans ce travail à 298 ± 2 K and et à une pression 750 ± 3 Torr (avec air comme gaz vecteur). Les valeurs de k_{Cl} déterminées pour le 1,2-époxybutane et l'oxyde de cyclohexène sont $(8,4 \pm 2,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $(2,17 \pm 0,24) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement. Il a été observé qu'il y a une augmentation de la réactivité vis-à-vis des atomes de chlore lorsqu'un groupe CH_2 est ajouté à la chaîne hydrocarbonée. Donc la réactivité de l'oxyde de cyclohexène est plus élevée par rapport à l'autre époxyde. Les groupes CH_2 proches du cycle sont aptes à former des doubles liaisons après l'abstraction d'un atome d'hydrogène et s'orientent ensuite facilement avec leurs axes d'orbitales π parallèles au plan de cycle époxyde, rendant la réaction plus rapide.

Le tableau V.1 résume les valeurs des durées de vie troposphérique par rapport à OH (cette étude), et Cl (Tovar et al [70]) des époxydes étudiés.

Tableau V.1: Durées de vie troposphérique des époxydes étudiés par rapport à OH (cette étude), et Cl (Tovar et al [70]).

Composé étudiés	k_{OH}	τ_{OH}	k_{Cl}	τ_{Cl}
1,2 époxybutane	$1,93 \pm 0,02^a$	3j	$8,4 \pm 2,4^b$	13jrs
Oxyde de cyclohexène	$6,55 \pm 0,27^a$	1jr	$2,17 \pm 0,24^c$	5jrs
$a(10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1})$, $b(10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1})$, $c(10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1})$.				

V.3 Estimation de la durée de vie due au processus de dépôt humide

Au cours de leur transport atmosphérique, les composés organiques volatils oxygénés (COVOs) et leurs produits d'oxydation, peuvent passer de la phase gazeuse à la phase aqueuse en fonction de leur solubilité. Dans ce cadre, la transformation des COVOs dans le milieu nuageux peut conduire à la production de composés secondaires contribuant à la formation d'AOS.[88]

Cependant, peu d'études ont été menées en examinant en parallèle les deux compartiments (phases gazeuse et aqueuse) afin d'estimer comment les composés COVOs sont répartis. Néanmoins, cela est d'une importance majeure car cela donne une indication sur la façon dont les nuages sont capables de les piéger et de les transformer au cours de leur vie.

En utilisant une approche approximative, le partage des composés organiques entre les phases gazeuse et aqueuse peut être décrit par des constantes de la loi de Henry, c'est-à-dire en supposant un équilibre thermodynamique pour toutes les espèces. Les époxydes étudiés dans ce travail, ont une faible volatilité, ce qui entraîne une faible constante de la loi henry. D'après Sander, 2005,[89] la constante de la loi de Henry du 1,2 époxybutane à 298K est :

$$k_H(\text{EPB}) = 5,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

La valeur obtenue est inférieure à 10^3 , ce qui indique que la fraction dissoute ne dépasse pas quelques pour cent, donc le 1,2 époxybutane peut être considéré comme peu soluble.

Sander (2015) a compilé les constantes de Henry et leur dépendance en température pour un grand nombre de composés organiques et inorganiques. Cependant, malgré la quantité de données fournies, seule la valeur de k_H pour le 1,2 époxybutane a été trouvée, mais nous

estimons que la constante de la loi de Henry pour l'oxyde de cyclohexène devrait être plus faible.

L'équation suivante a été utilisée pour estimer la durée de vie due aux dépôts humides (τ_{DH})[90]:

$$\tau_{DH} = \frac{Z(m)}{v R T k_H}$$

où z (m) est la hauteur considérée dans la troposphère, v ($m \text{ an}^{-1}$) le taux de précipitation moyen mondial, R la constante des gaz idéaux ($0,082 \text{ atm M}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T (K) la température absolue d'air et k_H ($M \text{ atm}^{-1}$) la constante de Henry de l'époxyde (1,2 époxibutane) à la température T .

L'estimation de la τ_{DH} a été réalisée à une altitude de 342 m (l'altitude moyenne des grandes régions de la France) et en supposant une température constante de 298 K dans ces régions. Selon l'agence météorologique de l'État (<http://www.météo.fr>), la moyenne globale des précipitations en France est de $0,8 \text{ m par an}^{-1}$. La valeur de la durée de vie due au dépôt humide obtenue pour le 1,2 époxibutane est de l'ordre de 3 ans, ce qui rend la durée de vie pour les réactions homogènes τ_{OH} négligeable par rapport à celle obtenue pour le dépôt humide τ_{DH} à 298 K.

Par conséquent, la durée de vie totale dans la troposphère sera majoritairement déterminée par la durée de vie due à la réaction de 1,2 époxibutane avec OH, $\tau_{total} = 3 \text{ jours}$.

Conclusion

Dans ce travail de thèse, nous avons déterminé les constantes de vitesse des réactions de OH avec deux époxydes (1,2 époxybutane et l'oxyde de cyclohexène). Ces résultats ont donné lieu à deux publications annexées à ce document.

Une partie des résultats obtenus sur les études cinétiques des réactions de OH avec SO₂ et une hydrofluorooléfine, CHF₂CH=CF₂ (HFO-1234zc) sont aussi présentés. Dans cette seconde partie, je n'ai présenté que des résultats partiels car ces études ont été conduites en collaboration avec d'autres laboratoires dans le cadre de projets européens. Les autres résultats seront présentés et discutés dans d'autres thèses et feront l'objet de deux publications (en cours de rédaction).

Les travaux ont été menés en utilisant les différentes techniques expérimentales dont dispose l'équipe Réactivité Atmosphérique à ICARE-CNRS (Orléans). Ainsi, nous avons utilisé les techniques de Photolyse Laser Pulsé couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL), la Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA) et le Réacteur à Ecoulement couplé à la Spectrométrie de Masse (RE-SM).

Les constantes de vitesse des réactions du radical OH avec les deux époxydes, le 1,2 époxybutane et l'oxyde de cyclohexène, ont été déterminées dans des larges gammes de température, respectivement, 220-950 K et 251-373K. Différentes sources de radicaux OH ont été utilisées. L'étude de la dépendance en température de ces constantes de vitesse a montré qu'elles n'avaient pas un comportement d'Arrhenius.

La constante de vitesse du radical OH avec l'oxyde de cyclohexène, est supérieure à la constante de vitesse de ce radical avec le 1, 2 époxybutane. Cela s'explique par le fait qu'il y a plus de liaisons C-H dans l'oxyde de cyclohexène. Les mesures cinétiques effectuées pour les deux époxydes avec le radical OH représentent les premières déterminations pour ces composés avec ce radical.

En comparant les réactivités du radical OH avec les époxydes étudiés dans ce travail avec celles d'autres époxydes étudiés dans la littérature, on peut observer que la constante de vitesse de l'oxyde de cyclohexène est supérieure à celle du 1,2-époxybutane, suivit par celles de l'oxyde de propylène, de l'épichlorhydrine, et finalement de l'oxyde d'éthylène.

Les durées de vie dans la troposphère de chacun des composés étudiés ont été déterminées par rapport à leurs réactions avec les radicaux OH. Pour l'oxyde de cyclohexène, et le 1,2 époxibutane, elles sont de l'ordre de la journée avec des valeurs d'1 jour et 3 jours, respectivement. La durée de vie calculée pour ces composés indique qu'ils sont dégradés dans des zones proches de leurs sources d'émission. Ils ont donc un impact local et est une source possible de photooxydants dans l'atmosphère.

Références

- [1] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*, Academic Press, San Diego, 2000.
- [2] A. Mellouki, T.J. Wallington, J. Chen, *Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate*, *Chem. Rev.* 115 (2015) 3984–4014. <https://doi.org/10.1021/cr500549n>.
- [3] J. Poitou, *Composition atmosphérique et bilan radiatif*, *Reflète Phys.* (2013) 28–33. <https://doi.org/10.1051/refdp/201333028>.
- [4] Global Monitoring Laboratory, (n.d.). <https://gml.noaa.gov/>.
- [5] G. Marston, Chapter 8. *Atmospheric chemistry*, *Annu. Rep. Sect. C Phys. Chem.* 95 (1999) 235. <https://doi.org/10.1039/pc095235>.
- [6] A.M. Holloway, R.P. Wayne, *Atmospheric chemistry*, RSC Pub, Cambridge, 2010.
- [7] brasseur, *Atmospheric chemistry and global change*, *Choice Rev. Online.* 37 (1999) 37-0373-37–0373. <https://doi.org/10.5860/CHOICE.37-0373>.
- [8] J.C. McConnell, J.J. Jin, *Stratospheric ozone chemistry*, *Atmosphere-Ocean.* 46 (2008) 69–92. <https://doi.org/10.3137/ao.460104>.
- [9] *L’atmosphère*, (2020). <https://meteofrance.com/actualites-et-dossiers/comprendre-la-meteo/cest-quoi-latmosphere>.
- [10] ICCP, *Climate change 2013*, (n.d.).
- [11] □ F.-P.B.P.Jr.JN., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, 1999.
- [12] S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbati, D. Vione, *Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\cdot$ OH)*, *Chem. Rev.* 115 (2015) 13051–13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>.
- [13] Y. Elshorbany, I. Barnes, K.H. Becker, J. Kleffmann, P. Wiesen, *Sources and Cycling of Tropospheric Hydroxyl Radicals – An Overview*, *Z. Für Phys. Chem.* 224 (2010) 967–987. <https://doi.org/10.1524/zpch.2010.6136>.
- [14] R. von Glasow, P.J. Crutzen, *Tropospheric Halogen Chemistry*, in: *Treatise Geochem.*, Elsevier, 2003: pp. 1–67. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/04141-4>.
- [15] J.B. Burkholder, J.P.D. Abbatt, I. Barnes, J.M. Roberts, M.L. Melamed, M. Ammann, A.K. Bertram, C.D. Cappa, A.G. Carlton, L.J. Carpenter, J.N. Crowley, Y. Dubowski, C. George, D.E. Heard, H. Herrmann, F.N. Keutsch, J.H. Kroll, V.F. McNeill, N.L. Ng, S.A. Nizkorodov, J.J. Orlando, C.J. Percival, B. Picquet-Varrault, Y. Rudich, P.W. Seakins, J.D. Surratt, H. Tanimoto, J.A. Thornton, Z. Tong, G.S. Tyndall, A. Wahner, C.J. Weschler, K.R. Wilson, P.J. Ziemann, *The Essential Role for Laboratory Studies in Atmospheric Chemistry*, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 2519–2528. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04947>.
- [16] A. Kansal, *Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review*, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.048>.
- [17] Citepa, 2020, (n.d.). <https://www.citepa.org/fr/2020-covnm/>.
- [18] R. Atkinson, J. Arey, *Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review*, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 197–219. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1).
- [19] R. Atkinson, *A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds*, *Int. J. Chem. Kinet.* 19 (1987) 799–828. <https://doi.org/10.1002/kin.550190903>.
- [20] A.C. Aikin, J.R. Herman, E.J. Maier, C.J. McQuillan, *Atmospheric chemistry of ethane and ethylene*, *J. Geophys. Res.* 87 (1982) 3105. <https://doi.org/10.1029/JC087iC04p03105>.

- [21] A.K. Yudin, ed., *Aziridines and epoxides in organic synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim, 2006.
- [22] R.J. Cvetanović, Molecular rearrangements in the reactions of oxygen atoms with olefins, *Can. J. Chem.* 36 (1958) 623–634. <https://doi.org/10.1139/v58-088>.
- [23] H. Skov, Th. Benter, R.N. Schindler, J. Hjorth, G. Restelli, Epoxide formation in the reactions of the nitrate radical with 2,3-dimethyl-2-butene, cis- and trans-2-butene and isoprene, *Atmos. Environ.* 28 (1994) 1583–1592. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)90304-2](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90304-2).
- [24] R. Atkinson, S.M. Aschmann, J. Arey, E.C. Tuazon, Formation yields of epoxides and O(3P) atoms from the gas-phase reactions of O₃ with a series of alkenes, *Int. J. Chem. Kinet.* 26 (1994) 945–950. <https://doi.org/10.1002/kin.550260908>.
- [25] C. dos Santos, C.R.S. de Rosso, P.M. Imamura, Synthesis Of New Chiral Synthons Through Regioselective Ozonolysis Of Methyl Abietate, *Synth. Commun.* 29 (1999) 1903–1910. <https://doi.org/10.1080/00397919908086178>.
- [26] R. Atkinson, J. Arey, S.M. Aschmann, E.C. Tuazon, Formation of O(3P) atoms and epoxides from the gas- phase reaction of O₃ with isoprene, *Res. Chem. Intermed.* 20 (1994) 385–394. <https://doi.org/10.1163/156856794X00388>.
- [27] E.L. D'Ambro, K.H. Møller, F.D. Lopez-Hilfiker, S. Schobesberger, J. Liu, J.E. Shilling, B.H. Lee, H.G. Kjaergaard, J.A. Thornton, Isomerization of Second-Generation Isoprene Peroxy Radicals: Epoxide Formation and Implications for Secondary Organic Aerosol Yields, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 4978–4987. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00460>.
- [28] K.H. Møller, T. Kurtén, K.H. Bates, J.A. Thornton, H.G. Kjaergaard, Thermalized Epoxide Formation in the Atmosphere, *J. Phys. Chem. A.* 123 (2019) 10620–10630. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b09364>.
- [29] F. Paulot, J.D. Crounse, H.G. Kjaergaard, A. Kurten, J.M. St. Clair, J.H. Seinfeld, P.O. Wennberg, Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene, *Science*. 325 (2009) 730–733. <https://doi.org/10.1126/science.1172910>.
- [30] G. Brereton, R.M. Emanuel, R. Lomax, K. Pennington, T. Ryan, H. Tebbe, M. Timm, P. Ware, K. Winkler, T. Yuan, Z. Zhu, N. Adam, G. Avar, H. Blankenheim, W. Friederichs, M. Giersig, E. Weigand, M. Halfmann, F.-W. Wittbecker, D.-R. Larimer, U. Maier, S. Meyer-Ahrens, K.-L. Noble, H.-G. Wussow, Polyurethanes, in: *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2019: pp. 1–76. https://doi.org/10.1002/14356007.a21_665.pub3.
- [31] K. Brandt, S. Dötterl, R. Fuchs, D.M. do A.F. Navarro, I.C.S. Machado, D. Dobler, O. Reiser, M. Ayasse, P. Milet-Pinheiro, Subtle Chemical Variations with Strong Ecological Significance: Stereoselective Responses of Male Orchid Bees to Stereoisomers of Carvone Epoxide, *J. Chem. Ecol.* 45 (2019) 464–473. <https://doi.org/10.1007/s10886-019-01072-6>.
- [32] E.C. Minerath, M.P. Schultz, M.J. Elrod, Kinetics of the Reactions of Isoprene-Derived Epoxides in Model Tropospheric Aerosol Solutions, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 8133–8139. <https://doi.org/10.1021/es902304p>.
- [33] E.C. Minerath, M.J. Elrod, Assessing the Potential for Diol and Hydroxy Sulfate Ester Formation from the Reaction of Epoxides in Tropospheric Aerosols, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 1386–1392. <https://doi.org/10.1021/es8029076>.
- [34] N.C. Eddingsaas, D.G. VanderVelde, P.O. Wennberg, Kinetics and Products of the Acid-Catalyzed Ring-Opening of Atmospherically Relevant Butyl Epoxy Alcohols, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 8106–8113. <https://doi.org/10.1021/jp103907c>.
- [35] R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 2063–2101. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4).

- [36] A. Katarkar, B. Majumder, S. Bhaumik, Effect of enhanced surfaces and materials in boiling heat transfer with HFO Refrigerants: A review, *Mater. Today Proc.* 26 (2020) 2237–2241. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.485>.
- [37] Maria LENDAR, Dégradation atmosphérique d'une série d'alcools, d'esters et de l'hexafluoroisobutène, université d'Orléans, 2012.
- [38] Véronique Riffault, Réactions des radicaux halogénés (chlorés, bromés) d'intérêt atmosphérique, Université d'Orléans, 2002.
- [39] Teton Spohie, Etude cinétique de réaction de dégradation atmosphérique par le radical OH de composés organiques volatils (organo-halogénés, Ethers et Alcools), Université d'Orléans, 1995.
- [40] F. Bernard, Etude du devenir atmosphérique de composés organiques volatils biogéniques : Réactions avec OH, O₃ et NO₂, Université d'Orléans, 2009.
- [41] G.F. Monnier, A review of infrared spectroscopy in microarchaeology: Methods, applications, and recent trends, *J. Archaeol. Sci. Rep.* 18 (2018) 806–823. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.12.029>.
- [42] B. Yuan, A.R. Koss, C. Warneke, M. Coggon, K. Sekimoto, J.A. de Gouw, Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Applications in Atmospheric Sciences, *Chem. Rev.* 117 (2017) 13187–13229. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00325>.
- [43] Y. Bedjanian, Temperature-Dependent Rate Constant for the Reaction of Hydroxyl Radical with 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone, *J. Phys. Chem. A.* 123 (2019) 10446–10453. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b08714>.
- [44] W. B. DeMore C. J. Howard, S. P. Sander A. R. Ravishankara, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, (1997).
- [45] F. Kaufman, Kinetics of elementary radical reactions in the gas phase, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4909–4917. <https://doi.org/10.1021/j150665a024>.
- [46] K. Dulitz, D. Amedro, T.J. Dillon, A. Pozzer, J.N. Crowley, Temperature (208–318 K) and pressure (18–696 Torr) dependent rate coefficients for the reaction between OH and HNO₃, *Gases/Laboratory Studies/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions)*, 2017. <https://doi.org/10.5194/acp-2017-991>.
- [47] M.R. McGillen, W.P.L. Carter, A. Mellouki, J.J. Orlando, B. Picquet-Varrault, T.J. Wallington, Database for the kinetics of the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, *Earth Syst. Sci. Data.* 12 (2020) 1203–1216. <https://doi.org/10.5194/essd-12-1203-2020>.
- [48] R. Atkinson, Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.* 86 (1986) 69–201. <https://doi.org/10.1021/cr00071a004>.
- [49] B. Fritz, K. Lorenz, W. Steinert, R. Zellner, Laboratory Kinetic Investigations of the Tropospheric Oxidation of Selected Industrial Emissions, in: B. Versino, H. Ott (Eds.), *Phys.-Chem. Behav. Atmospheric Pollut.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1982: pp. 192–202. https://doi.org/10.1007/978-94-009-7746-4_23.
- [50] A. Virmani, M.P. Walavalkar, A. Sharma, S. Sengupta, A. Saha, A. Kumar, Kinetic studies of the gas phase reaction of 1,2-propylene oxide with the OH radical over a temperature range of 261–335 K, *Atmos. Environ.* 237 (2020) 117709. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117709>.
- [51] G.L. Vaghjiani, A.R. Ravishankara, N. Cohen, Reactions of hydroxyl and hydroxyl-d with hydrogen peroxide and hydrogen peroxide-d₂, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7833–7837. <https://doi.org/10.1021/j100360a021>.
- [52] S.P. Sander, R.R. Friedl, W.B. DeMore, A.R. Ravishankara, NASA Panel for Data Evaluation:, (n.d.) 74.

- [53] M. Müller, F. Piel, R. Gutmann, P. Sulzer, E. Hartungen, A. Wisthaler, A novel method for producing NH_4^+ reagent ions in the hollow cathode glow discharge ion source of PTR-MS instruments, *Int. J. Mass Spectrom.* 447 (2020) 116254. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.116254>.
- [54] X. Zhang, M. Sangwan, C. Yan, P.V. Koshlyakov, E.N. Chesnokov, Y. Bedjanian, L.N. Krasnoperov, Disproportionation Channel of the Self-reaction of Hydroxyl Radical, $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$, Revisited, *J. Phys. Chem. A* 124 (2020) 3993–4005. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c00624>.
- [55] Y. Bedjanian, C. Kalyan, Rate constants of the reactions of $\text{O}(^3\text{P})$ atoms with Br_2 and NO_2 over the temperature range 220–950 K, *Int. J. Chem. Kinet.* 51 (2019) 476–483. <https://doi.org/10.1002/kin.21270>.
- [56] J.B. Burkholder, J. Abbatt, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies: Evaluation Number 19, n.d. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.
- [57] F. Kaufman, Kinetics of elementary radical reactions in the gas phase, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4909–4917. <https://doi.org/10.1021/j150665a024>.
- [58] A.V. Ivanov, S. Trakhtenberg, A.K. Bertram, Y.M. Gershenzon, M.J. Molina, OH, HO_2 , and Ozone Gaseous Diffusion Coefficients, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 1632–1637. <https://doi.org/10.1021/jp066558w>.
- [59] M.R. McGillen, W.P.L. Carter, A. Mellouki, J.J. Orlando, B. Picquet-Varrault, T.J. Wallington, Database for the kinetics of the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, *Earth Syst. Sci. Data* 12 (2020) 1203–1216. <https://doi.org/10.5194/essd-12-1203-2020>.
- [60] Y. Bedjanian, G. Le Bras, G. Poulet, Kinetic Study of $\text{OH} + \text{OH}$ and $\text{OD} + \text{OD}$ Reactions, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 7017–7025. <https://doi.org/10.1021/jp991146r>.
- [61] T.J. Wallington, P. Dagaut, R. Liu, M.J. Kurylo, The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of esters over the temperature range 240–440 K, *Int. J. Chem. Kinet.* 20 (1988) 177–186. <https://doi.org/10.1002/kin.550200210>.
- [62] D.E. Heard, Rapid Acceleration of Hydrogen Atom Abstraction Reactions of OH at Very Low Temperatures through Weakly Bound Complexes and Tunneling, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 2620–2627. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00304>.
- [63] I.W.M. Smith, A.R. Ravishankara, Role of Hydrogen-Bonded Intermediates in the Bimolecular Reactions of the Hydroxyl Radical, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 4798–4807. <https://doi.org/10.1021/jp014234w>.
- [64] J. Mendes, C.-W. Zhou, H.J. Curran, Theoretical Chemical Kinetic Study of the H-Atom Abstraction Reactions from Aldehydes and Acids by $\dot{\text{H}}$ Atoms and $\dot{\text{O}}\text{H}$, $\text{H}\dot{\text{O}}_2$, and $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ Radicals, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 12089–12104. <https://doi.org/10.1021/jp5072814>.
- [65] V.G. Khamaganov, V.X. Bui, S.A. Carl, J. Peeters, Absolute Rate Coefficient of the $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ Reaction at $T = 287\text{--}802\text{ K}$. The Two Faces of Pre-reactive H-Bonding, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 12852–12859. <https://doi.org/10.1021/jp064922l>.
- [66] R.J. Shannon, M.A. Blitz, A. Goddard, D.E. Heard, Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at interstellar temperatures facilitated by tunnelling, *Nat. Chem.* 5 (2013) 745–749. <https://doi.org/10.1038/nchem.1692>.
- [67] P.C. St. John, Y. Guan, Y. Kim, B.D. Etz, S. Kim, R.S. Paton, Quantum chemical calculations for over 200,000 organic radical species and 40,000 associated closed-shell molecules, *Sci. Data* 7 (2020) 244. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-00588-x>.
- [68] P.C. St. John, Y. Guan, Y. Kim, S. Kim, R.S. Paton, Prediction of organic homolytic bond dissociation enthalpies at near chemical accuracy with sub-second computational cost, *Nat. Commun.* 11 (2020) 2328. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16201-z>.

- [69] W.D. Taylor, T.D. Allston, M.J. Moscato, G.B. Fazekas, R. Kozlowski, G.A. Takacs, Atmospheric photodissociation lifetimes for nitromethane, methyl nitrite, and methyl nitrate, *Int. J. Chem. Kinet.* 12 (1980) 231–240. <https://doi.org/10.1002/kin.550120404>.
- [70] C.M. Tovar, A. Haack, I. Barnes, I.G. Bejan, P. Wiesen, Experimental and theoretical study of the reactivity of a series of epoxides with chlorine atoms at 298 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 5176–5186. <https://doi.org/10.1039/D0CP06033J>.
- [71] H. El Othmani, Y. Ren, Y. Bedjanian, S. El Hajjaji, C. Tovar, P. Wiesen, A. Mellouki, M.R. McGillen, V. Daële, Gas-Phase Rate Coefficient of OH + 1,2-Epoxybutane Determined between 220 and 950 K, *ACS Earth Space Chem.* (2021) acsearthspacechem.1c00050. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00050>.
- [72] J.P. Senosiain, S.J. Klippenstein, J.A. Miller, Reaction of Ethylene with Hydroxyl Radicals: A Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 6960–6970. <https://doi.org/10.1021/jp0566820>.
- [73] A. Zanchet, P. del Mazo, A. Aguado, O. Roncero, E. Jiménez, A. Canosa, M. Agúndez, J. Cernicharo, Full dimensional potential energy surface and low temperature dynamics of the $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 5415–5426. <https://doi.org/10.1039/C7CP05307J>.
- [74] K. Lorenz, R. Zellner, Rate Constants and Vinyloxy Product Yield in the Reaction OH + Ethylene Oxide, *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 88 (1984) 1228–1231. <https://doi.org/10.1002/bbpc.198400053>.
- [75] L.N. Krasnoperov, J. Peng, P. Marshall, Modified Transition State Theory and Negative Apparent Activation Energies of Simple Metathesis Reactions: Application to the Reaction $\text{CH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Br}^\ddagger$, *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 3110–3120. <https://doi.org/10.1021/jp054435q>.
- [76] L. Newman, Atmospheric oxidation of sulfur dioxide: A review as viewed from power plant and smelter plume studies, *Atmospheric Environ.* 15 (1981) 2231–2239. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(81\)90255-9](https://doi.org/10.1016/0004-6981(81)90255-9).
- [77] M.A. Blitz, R.J. Salter, D.E. Heard, P.W. Seakins, An Experimental and Master Equation Study of the Kinetics of OH/OD + SO₂: The Limiting High-Pressure Rate Coefficients, *J. Phys. Chem. A.* 121 (2017) 3184–3191. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b01295>.
- [78] P.H. Wine, R.J. Thompson, A.R. Ravishankara, D.H. Semmes, C.A. Gump, A. Torabi, J.M. Nicovich, Kinetics of the reaction OH + SO₂ + M. *Temperature and pressure dependence in the fall-off region*, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2095–2104. <https://doi.org/10.1021/j150654a031>.
- [79] D. Fulle, H.F. Hamann, H. Hippler, The pressure and temperature dependence of the recombination reaction $\text{HO} + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HOSO}_2 + \text{M}$, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 2695–2702. <https://doi.org/10.1039/a901596e>.
- [80] Y.Yu. Lee, W.Chuen. Kao, Y.Pern. Lee, Kinetics of the reaction hydroxyl + sulfur dioxide in helium, nitrogen, and oxygen at low pressure, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4535–4540. <https://doi.org/10.1021/j100374a035>.
- [81] M.T. Leu, Rate constants for the reaction of hydroxyl with sulfur dioxide at low pressure, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4558–4562. <https://doi.org/10.1021/j100220a021>.
- [82] D. Martin, J.L. Jourdain, G. Le Bras, Discharge flow measurements of the rate constants for the reaction OH + SO₂ + He and HOSO₂ + O₂ in relation with the atmospheric oxidation of sulfur dioxide, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4143–4147. <https://doi.org/10.1021/j100408a061>.
- [83] R. Atkinson, R.A. Perry, J.N. Pitts, Rate constants for the reactions of the OH radical with NO₂ (M=Ar and N₂) and SO₂ (M=Ar), *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 306–310. <https://doi.org/10.1063/1.432770>.

- [84] A.W. Castleman, I.N. Tang, Kinetics of the association reaction of SO₂ with the hydroxyl radical, *J. Photochem.* 6 (1976) 349–354. [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(76\)85073-3](https://doi.org/10.1016/0047-2670(76)85073-3).
- [85] G. Paraskevopoulos, D.L. Singleton, R.S. Irwin, Rates of OH radical reactions. The reaction OH + SO₂ + N₂, *Chem. Phys. Lett.* 100 (1983) 83–87. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)87267-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)87267-4).
- [86] G.W. Harris, R.P. Wayne, Reaction of hydroxyl radicals with NO, NO₂ and SO₂, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 71 (1975) 610. <https://doi.org/10.1039/f19757100610>.
- [87] J. Platz, J. Sehested, O.J. Nielsen, T.J. Wallington, Atmospheric Chemistry of Cyclohexane: UV Spectra of c-C₆H₁₁• and (c-C₆H₁₁)O₂• Radicals, Kinetics of the Reactions of (c-C₆H₁₁)O₂• Radicals with NO and NO₂, and the Fate of the Alkoxy Radical (c-C₆H₁₁)O•, *J. Phys. Chem. A.* 103 (1999) 2688–2695. <https://doi.org/10.1021/jp984195x>.
- [88] B. Ervens, Modeling the Processing of Aerosol and Trace Gases in Clouds and Fogs, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4157–4198. <https://doi.org/10.1021/cr5005887>.
- [89] R. Sander, Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent, *Atmospheric Chem. Phys.* 15 (2015) 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>.
- [90] Peter Warneck, *Chemistry of the Natural Atmosphere*, 2nd Edition, n.d.

Annexe

Publications issues de ce travail

- Gas-Phase Rate Coefficient of OH + 1,2-Epoxybutane Determined between 220 and 950 K

Hajar El

Othmani, Yangang Ren, Yuri Bedjanian, Souad El Hajjaji, Carmen Tovar, Peter Wiesen, Abdelwahi dMellouki, Max R. McGillen, and Véronique Daële

ACS Earth and Space Chemistry **2021** (4), 960-968.

DOI: 10.1021/acsearthspacechem.1c00050

- Gas-phase rate coefficient of OH + cyclohexene oxide measured from 251 to 373 K

Hajar El Othmani, Yangang Ren, Abdelwahid Mellouki, Véronique Daële, Max R. McGillen
Chemical Physics Letters **2021** 783, 139056.

DOI : 10.1016/j.cplett.2021.139056